

Lineare und nichtlineare absorptions-
und emissionsspektroskopische
Charakterisierung eines
 LiF:F_2^- -Farbzentrenkristalls

Oliver Lammel

Lineare und nichtlineare absorptions-
und emissionsspektroskopische
Charakterisierung eines
 LiF:F_2^- -Farbzentrenkristalls

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Oliver Lammel

aus Kelheim

Regensburg 2002

Oliver Lammel

www.oliverlammel.de/dissertation



Universität Regensburg
Naturwissenschaftliche Fakultät II – Physik

Angaben zur Promotion

Promotionsgesuch eingereicht am:	29. November 2002
Tag der mündlichen Prüfung:	29. Januar 2003
Diese Arbeit wurde angeleitet von:	Prof. Dr. Alfons Penzkofer
Prüfungsausschuß:	
Vorsitzender:	Prof. Dr. Matthias Brack
1. Gutachter:	Prof. Dr. Alfons Penzkofer
2. Gutachter:	Prof. Dr. Wilhelm Prettl
weiterer Prüfer:	Prof. Dr. Dieter Weiss

Oliver Lammel

Lineare und nichtlineare absorptions- und
emissionsspektroskopische Charakterisierung
eines LiF:F_2^- -Farbzentrenkristalls

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	v
Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
2 Kurze Einführung in Farbzentren	3
2.1 Klassifizierung	3
2.2 Wirtsmaterialien	5
2.3 Herstellung von Farbzentren in Kristallen	6
2.3.1 Erzeugung durch Bestrahlung	6
2.3.2 Erzeugung durch additive Kolorierung	7
2.3.3 Aggregation	7
2.4 Spektroskopische Charakteristika	8
2.4.1 F-Zentrum	9
2.4.2 F _A - und F _B -Zentrum	9
2.4.3 Zentren höherer Ordnung	10
3 Farbzentren in LiF-Kristallen	13
3.1 Lithiumfluorid	13
3.2 Bekannte Eigenschaften der vorkommenden Zentren	15
3.2.1 F ₂ ⁻ -Farbzentrum	16
3.2.2 F ₂ -Farbzentrum, M-Band	17
3.2.3 F ₃ ⁺ -Farbzentrum	18
3.2.4 F ₃ - und F ₃ ⁻ -Farbzentren	18
3.2.5 F ₄ -Farbzentrum	18
3.3 Anwendungen	19
4 Charakterisierungsmethoden	21
4.1 Absorptionskoeffizient	21
4.2 Teilchendichte und Absorptionswirkungsquerschnitt	22
4.2.1 Teilchendichte	22

4.2.2	Absorptionswirkungsquerschnitt und Einsteinkoeffizienten	23
4.2.3	Kombinierte Bestimmung durch sättigbare Absorption . .	24
4.3	Oszillatorstärke	26
4.4	Zweiphotonenabsorption	27
4.5	Fluoreszenzspektroskopie	28
4.5.1	Fluoreszenzquantenausbeute und -verteilung	28
4.5.2	Fluoreszenzpolarisation	29
4.5.3	Fluoreszenzlebensdauer	30
4.6	Strahlende Lebensdauer	30
4.7	Stimuliertes Emissionsspektrum	31
4.8	Excited-State-Absorption und Weißlichtverstärkung	31
5	Meßaufbauten	35
5.1	Untersuchte Kristalle	35
5.2	Absorptionsmessung	36
5.3	Sättigbare Absorption	37
5.4	Fluoreszenzspektrum	37
5.5	Fluoreszenzlebensdauer	39
5.6	Weißlichtverstärkung	39
6	Resultate	41
6.1	Absorptionsspektren	41
6.1.1	Untersuchte Kristalle	41
6.1.2	Identifizierte Farbzentren im Kristall (K1) LiF:F_2^-	42
6.2	Sättigbare Absorption	46
6.3	Fluoreszenzverhalten	48
6.4	Weißlichtverstärkung	50
7	Simulations- und Rechenergebnisse	53
7.1	Sättigbare Absorption	53
7.1.1	Grundlagen, Termschema und Differentialgleichungssystem	53
7.1.2	Einfluß der Excited-State-Absorption	57
7.1.3	Auswirkung von Zweiphotonenabsorption anderer Zentren, nichtausbleichbare Absorption oder Streuung	60
7.1.4	Absorptionswirkungsquerschnittsspektrum	64
7.2	Fluoreszenz	64
7.2.1	Fluoreszenzlebensdauer und strahlende Lebensdauer . . .	64
7.2.2	Emissionswirkungsquerschnittsspektrum	65
7.2.3	Weißlichtverstärkung	67

8 Diskussion	71
8.1 Absorption	71
8.2 Oszillatorstärke	74
8.3 Fluoreszenz	76
9 Zusammenfassung	79
A IR26	81
A.1 Beschreibung	81
A.2 Absorption und Emission	82
A.3 Sättigbare Absorption und Energiedichtemessung	83
A.4 Ergebnisse	85
B Experimentelle Details	87
B.1 Lasersysteme	87
B.1.1 Pikosekunden-Neodymglasslaser	87
B.1.2 Femtosekundenlasersystem	88
B.2 Detektoren	88
B.2.1 Photodioden	88
B.2.2 Diodenarrays	89
B.3 Aufbau der einzelnen Messungen	90
B.3.1 Transmissionsmessung	90
B.3.2 Sättigbare Absorption	91
B.3.3 Fluoreszenz	93
B.3.4 Fluoreszenzlebensdauer	94
B.3.5 Weißlichtverstärkung	96
C Symbolverzeichnis	101
Literaturverzeichnis	xiii
Index	xxi
Danksagung	xxv

Abbildungsverzeichnis

2.1	F-Zentrum und Legende	3
2.2	F_2 -Zentren unterschiedlicher Ladung	4
2.3	F_A - und F_B -Zentrum	4
2.4	Zentralwellenlängen der F-Zentren Absorptionen	8
2.5	Anregung von $F_B(II)$ -Zentren	10
3.1	Brechungsindexspektrum von Lithiumfluorid	15
3.2	Absorptionsspektrum eines LiF-Kristalls mit Farbzentren	16
4.1	Sättigbare Absorption im Drei- und Zweiniveausystem	25
4.2	Einfaches Termschema zur Zweiphotonenabsorption	27
4.3	Termschema zur Excited-State-Absorption	32
5.1	Photos von untersuchten LiF-Farbzentrenkristallen	36
5.2	Schematischer Aufbau der Transmissionsmessung	36
5.3	Schematischer Aufbau zur sättigbaren Absorption	37
5.4	Schematischer Aufbau des Fluorimeters	38
5.5	Schematischer Aufbau der Fluoreszenzlebensdauermessung	39
5.6	Schematischer Aufbau der Weißlichtverstärkungsmessung	40
6.1	Absorptionsspektren der Kristalle (K1), (K3) – (K5)	42
6.2	Absorptionskoeffizientenspektrum von (K1) $LiF:F_2^-$	43
6.3	Absorptionsspektrum (K1) und (K6) 330 nm – 600 nm	44
6.4	Absorptionsspektrum (K1) 630 nm – 1200 nm	45
6.5	Absorptionsspektrum (K1) 1100 nm – 3650 nm	46
6.6	Meßwerte der sättigbaren Absorption	47
6.7	Fluoreszenzquantenverteilung und -polarisationsgrad von (K1)	48
6.8	Fluoreszenzlebensdauermessung an (K1)	49
6.9	Weißlichtverstärkung im Kristall (K1)	50
7.1	Energieniveauschema zur sättigbaren Absorption	54
7.2	Simulationskurven zur sättigbaren Absorption 1	58

7.3	Simulationskurven zur sättigbaren Absorption 2	59
7.4	Simulationskurven zur sättigbaren Absorption 3	60
7.5	Simulationskurven zur sättigbaren Absorption 4	61
7.6	Simulationskurven zur sättigbaren Absorption 5	62
7.7	Simulationskurven zur sättigbaren Absorption 6	63
7.8	Fluoreszenzlebensdauer für (K1) LiF:F ₂ ⁻	65
7.9	Wirkungsquerschnittsspektren der F ₂ ⁻ -Absorption und Emission .	66
7.10	Energieniveauschema zur Weißlichtverstärkung	67
7.11	Simulationskurven zur Weißlichtverstärkung	70
8.1	Absorptionswirkungsquerschnittsspektrum von LiF:F ₂ ⁻	72
A.1	Strukturformel von IR26	81
A.2	Absorptions- und Emissionsspektrum von IR26	82
A.3	Fluoreszenzquantenverteilung und -polarisationsgrad von IR26 . .	83
A.4	Experiment zur Excited-State-Absorption von IR26	84
A.5	Energiedichtekalibrierung von IR26/DCE	84
B.1	Aufbau des Pikosekundenlasers	87
B.2	Synchronisation der Diodenarrays zum Einzelschußlaser	90
B.3	Aufbau zur sättigbaren Absorption	92
B.4	Aufbau des Fluorimeters	93
B.5	Aufbau zur Fluoreszenzlebensdauerermessung	95
B.6	Aufbau zur Weißlichtverstärkung	97

Tabellenverzeichnis

2.1	Eigenschaften der wichtigsten Wirtskristalle	5
3.1	Eigenschaften von Lithiumfluorid	14
5.1	Verfügbare und untersuchte LiF-Kristalle	35
8.1	Literaturangaben von Absorptionswirkungsquerschnitten für LiF:F ₂ ⁻ -Farbzentren bei Zimmertemperatur	71
8.2	Literaturangaben von Emissionsparametern für LiF:F ₂ ⁻ -Zentren .	76
9.1	Ermittelte spektroskopische Daten für LiF:F ₂ ⁻ -Farbzentren	80
A.1	Spektroskopische Daten für IR26	85
B.1	Daten der Polytec Diodenarrays	89

1

Einleitung

Farbzentren sind im optischen Bereich absorbierende Störstellen in Kristallen. Sie werden absichtlich in Kristalle eingebracht, unter anderem durch die Bestrahlung mit energiereichen Teilchen (Elektronen, Neutronen) oder mit Licht (Gammastrahlung, Röntgenstrahlung). Farbzentren verhalten sich in vieler Hinsicht ähnlich wie Farbstoffmoleküle. Deshalb haben sie in der Laserphysik vergleichbare Anwendungen wie organische Laserfarbstoffe gefunden. So werden sie als aktive Medien in frequenzvariablen Lasern eingesetzt. Ihr Einsatzbereich erstreckt sich insbesondere im Infrarotgebiet über einen viel weiteren Wellenlängenbereich als der der organischen Farbstoffe (Ausdehnung bis $5\text{ }\mu\text{m}$). Ein Nachteil ihrer Anwendung als Laser liegt bei den meisten Farbzentren in ihrer geringen Temperaturbeständigkeit, so daß die Laserkristalle häufig bei Stickstofftemperatur betrieben werden müssen. Eine Ausnahme bilden verschiedene Farbzentren in Lithiumfluorid-Kristallen, die eine hohe Temperaturbeständigkeit aufweisen und bei Zimmertemperatur als aktive Medien in Lasern benutzt werden können. Hierzu gehört auch das F_2^- -Zentrum.

F_2^- -Zentren in Lithiumfluorid-Kristallen können nicht absepariert von anderen Farbzentren hergestellt werden. Vielmehr entstehen in den Kristallen bei Elektronenstrahl-, Röntgen- oder Gamma-Bestrahlung hauptsächlich F-Zentren sowie neutrale und geladene F_2^- , F_3^- und F_4^- -Zentren. Eine spezielle Behandlung der bestrahlten Lithiumfluorid-Kristalle ist notwendig, um einen Teil der erzeugten Zentren in F_2^- -Zentren zu wandeln. Eine klare Bestätigung des Vorhandenseins vieler verschiedener Farbzentren in einem Lithiumfluorid-Kristall gibt das Absorptionsspektrum. Durch die Überlagerung (und Überlappung) der Einzelspektren aller Zentren sind eben diese nicht zugänglich. Nur ihre dominanten langwelligen Absorptionspeaks erlauben die Identifikation der einzelnen Zentren. Die Präsenz eines Absorptionspeaks sagt jedoch noch nichts über die Anzahldichte und das Absorptionswirkungsquerschnittsspektrum des Zentrums aus.

In dieser Arbeit wird aufgezeigt, wie man mit linearen und nichtlinearen Absorptionsmethoden sowie mit Fluoreszenzanalysen die Teilchendichte der F_2^- -Zentren in Lithiumfluorid deren Absorptions- und stimulierte Emissionswirkungsquerschnittsspektrum bestimmen kann. In die nichtlinearen Absorptionsmessungen sind auch andere Zentren involviert, die Zweiphotonenabsorption zeigen. Deshalb wird die Zweiphotonenabsorption dieser Zentren mit diskutiert.

Im einzelnen werden folgende Größen für die F_2^- -Zentren in einem LiF-Kristall bestimmt: Die *Teilchendichte*, das D_0 - D_1 -*Absorptionswirkungsquerschnittsspektrum*, die *Oszillatorstärke* des D_0 - D_1 -Übergangs, die *Fluoreszenzlebensdauer* des D_1 -Zu-

stands, die *Fluoreszenzquantenausbeute* des D_1 - D_0 -Übergangs, die *strahlende Lebensdauer* des D_1 -Zustands und das *stimulierte D_1 - D_0 -Emissionswirkungsquerschnittsspektrum*.

Das 2. Kapitel gibt eine kurze Einführung in die Thematik der Farbzentren. Es wird auf deren Klassifizierung eingegangen. Die wichtigsten Wirtsmaterialien werden vorgestellt. Herstellungsverfahren für Farbzentren werden vorgestellt. Eine Darstellung spektroskopischer Charakteristika schließt dieses Kapitel ab.

Farbzentren in Lithiumfluorid sind Gegenstand des 3. Kapitels. Die Eigenschaften des Wirtsmaterials werden zusammengestellt. Die in Lithiumfluorid vorkommenden Farbzentren werden besprochen und ihre bekannten Eigenschaften aufgelistet. Anwendungen von Farbzentren in Lithiumfluorid, insbesondere von LiF:F_2^- -Kristallen, bilden den letzten Abschnitt.

Im 4. Kapitel werden die Methoden kurz beschrieben, die bei der Bestimmung der einzelnen Kenngrößen von LiF:F_2^- benutzt wurden. Auch weitere in der Literatur eingesetzte Verfahren werden erläutert. Es handelt sich dabei um die Teilchendichtebestimmung, um die kombinierte Ermittlung von Teilchendichte und Absorptionswirkungsquerschnitt, um die Errechnung der Oszillatorstärke, um fluoreszenzspektroskopische Ermittlung von Fluoreszenzquantenausbeute, Fluoreszenzlebensdauer, Fluoreszenzpolarisation, strahlender Lebensdauer und stimulierten Emissionswirkungsquerschnittsspektrum, um Excited-State-Absorption und um Zweiphotonenabsorption.

Meßaufbauten werden in Kapitel 5 skizziert und kurz erläutert (Absorptionsmeßanordnungen, Fluoreszenzmeßanordnung, Pikosekundenlaseranlage zur Messung der sättigbaren Absorption, Zweiphotonenabsorption und Weißlichtverstärkung). Anhang B beschreibt die verwendeten Geräte und die experimentellen Details.

Die Meßergebnisse werden in Kapitel 6 zusammengestellt. Numerische Simulationen und andere auswertende Berechnungen zur Ermittlung einzelner F_2^- -Zentrenparameter werden im 7. Kapitel präsentiert.

Eine Diskussion der Ergebnisse erfolgt im 8. Kapitel. Es werden dabei die in der Literatur bisher berichteten Resultate mit einbezogen. Die gewonnenen spektroskopischen Daten für den Infrarotfarbstoff IR26 (notwendig für Energiedichtemessungen und zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute) wurden in Anhang A ausgliedert.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung.

2

Kurze Einführung in Farbzentren

Der Begriff Farbzentrum bezeichnet eine vielfältige Klasse von Punktdefekten in regulären Kristallen. Er ist phenomenologisch entstanden aus der Beobachtung, daß unter bestimmten Voraussetzungen transparente Alkali-Halogenid-Kristalle charakteristische Farben (im sichtbaren Spektralbereich) annehmen konnten.

Farbzentren sind Defekte in nicht-leitenden Kristallen, an die Elektronen gebunden sind. Die elektronische Struktur eines einzelnen F-Zentrums ähnelt einem Wasserstoffatom. Komplexere Farbzentren haben ähnliche spektroskopische Eigenschaften wie Farbstoffmoleküle. Man findet Absorptionsbanden im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich [Ger89, Mol87, BaM94].

Dieses Kapitel legt seinen Schwerpunkt auf einfachere Farbzentren, wovon vor allem die Laser-aktiven Zentren betrachtet werden. Eine umfassende Beschreibung unterschiedlichster Farbzentren findet man in [Fow68].

2.1

Klassifizierung

Der einfachste Punktdefekt in einem Kristall ist eine Anionenfehlstelle; sie wird in den Abbildungen als ausgefüllt graue Fläche gezeigt (zur Legende siehe Abbildung 2.1 rechts). Die Fehlstelle hat eine effektive positive Ladung; ist daran ein Elektron gebunden, spricht man von einem F-Zentrum (Abbildung 2.1 links). Das einfache F-Zentrum ist nicht Laser-aktiv (siehe Abschnitt 2.4).

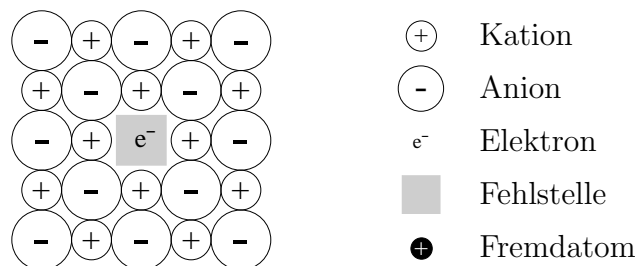


Abbildung 2.1: F-Zentrum (links). Legende für die in diesem Abschnitt gezeigten Kristallkonfigurationen (rechts).

Andere Farbzentren entstehen als Komplexe dieses einfachen F-Zentrums. Sind n viele F-Zentren als nächste Nachbarn vorhanden, so bezeichnet man das als F_n -Zentrum ($n = 2, 3, \dots$). Zentren höherer Ordnung als $n = 3$ sind von eher geringem Interesse.

Zwei Nächste-Nachbar-F-Zentren, die auf der $[110]$ Achse angeordnet sind, bilden ein F_2 -Zentrum, mit zwei gebundenen Elektronen. Der linke Teil von Abbildung 2.2 zeigt die Kristallkonfiguration dieses Laser-aktiven Zentrums. Es kann sehr leicht ionisiert werden [Mol87]. Die Ladung eines Farbzenters wird durch hochgestellte $+$ und $-$ angegeben, wie beispielsweise das einfach-ionisierte F_2^+ -Zentrum (Abbildung 2.2 Mitte) oder das negativ geladene F_2^- -Zentrum (rechts).

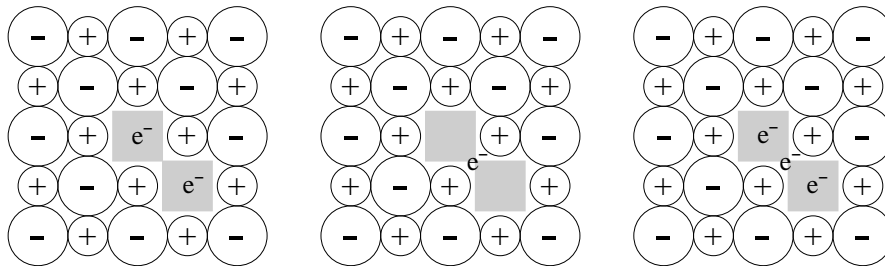


Abbildung 2.2: F_2 -Zentren unterschiedlicher Ladung. F_2 -Zentrum (links), F_2^+ -Zentrum (Mitte) und F_2^- -Zentrum (rechts).

Eine Stabilisierung der Farbzentren kann man durch verschiedene Mechanismen erreichen. Sind in der unmittelbaren Umgebung des Farbzenters an einem, an zwei oder an drei Plätzen des kationischen Untergitters positive Ionen durch andere Metallionen ersetzt, so fügt man der Bezeichnung ein A, B oder C hinzu. Die Fremdatome werden durch Dotierung eingebracht; ihre Ionenradien sind kleiner als die der Kristallstruktur-angehörenden Atome. Abbildung 2.3 zeigt mögliche Kristallkonfigurationen. Ein dotiertes Fremdatom neben einem F-Zentrum ergibt zusammen ein F_A -Zentrum (links), analog folgt die Bezeichnung F_B -Zentrum (Mitte). Praktische Anwendung findet dies bei Farbzentren höherer Ordnung, wie dem $(F_2^+)_A$ -Zentrum (rechts).

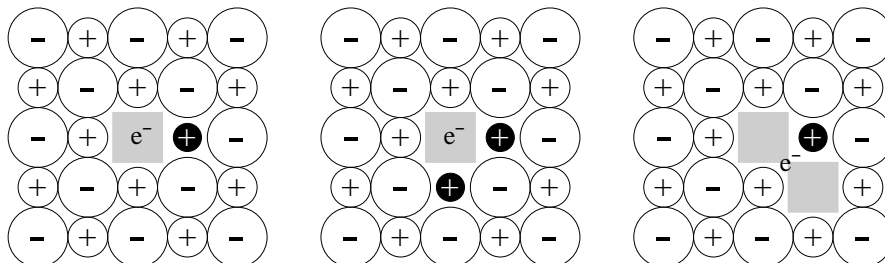


Abbildung 2.3: Farbzentren mit dotierten Fremdatomen. F_A -Zentrum (links), F_B -Zentrum (Mitte) und $(F_2^+)_A$ -Zentrum (rechts).

Andere, unspezifizierte Defekte werden mit $*$ angegeben, zum Beispiel $(F_2^+)^{**}$. Daneben gibt es auch Laser-aktive Zentren wie $Tl^0(1)$ [Mol87] oder Zentren, deren

Eigenschaften durch andere chemische Verunreinigungen dominiert sind. Eine weiterführende Klassifizierung gibt [Pen88, Seiten 295–296].

2.2

Wirtsmaterialien

Die im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich transparenten Kristalle, mit denen nach Erzeugung von Farbzentren stimulierte Emission erzielt wurde, sind im wesentlichen [BaM94]:

- reine oder dotierte Alkali (Li, Na, K, Rb)-Fluoride und -Chloride
 - F_A in KCl–Li, RbCl–Li
 - F_B in KCl–Na, RbCl–Na
 - F_2^+ in LiF, NaF, KF, NaCl, KCl
 - F_2 und F_2^- in LiF
 - $(F_2^+)^*$ in NaF
 - $(F_2^+)_A$ in NaF–Li, KCl–Na, KCl–Li
- Erdalkali-Fluoride CaF_2 , SrF_2
 - $(F_2)_A$ in CaF_2 –Na, SrF_2 –Na
- CaO , Al_2O_3 , Diamant, MgF_2
- Compoundfluoride $KMgF_3$, $YLiF_4$

Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften einiger wichtiger Wirtskristalle sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Die Dichte ρ ist für alle angegebenen Materialien vergleichbar, ebenso die Gitterkonstante d . Die Knuppsche Härte H hingegen reicht von 7 kg mm^{-2} beim KCl bis zu 8820 kg mm^{-2} beim Diamant. Insbesondere ist die Härte der Alkali-Halogenide um eine bis zwei Größenordnungen kleiner als die von Saphir- (Al_2O_3) oder YAG-Kristallen ($Y_3Al_5O_{12}$); damit ist es schwerer, polierte Oberflächen für optische Anwendungen zu erzielen. Die thermischen Eigenschaften sowie der Brechungsindex der Kristalle aus Tabelle 2.1 (Diamant ausgenommen) sind ähnlich den Werten von YAG-Kristallen (YAG: Yttrium-Aluminium-Granat).

Kristall	ρ [g/cm ³]	d [Å]	H [kg/mm ²]	T_m [K]	K [W/m K]	n	Transparenz- gebiet [μm]
LiF	2,60	4,03	99	1143	14,2	1,39	0,1 – 7,0
NaF	2,79	4,63	60	1265	9,2	1,32	0,2 – 14,0
KCl	1,99	6,29	7	1049	6,9	1,48	0,2 – 20,0
CaF_2	3,18	5,46	158	1673	9,7	1,43	0,1 – 9,0
Diamant	3,51	3,57	8820	3773	550,0	2,40	–
MgF_2	3,13	4,64	576	1486	3,1	1,38	0,1 – 7,0
YAG	4,55	12,01	1380	1930	13,0	1,82	0,3 – 5,5

Tabelle 2.1: Mechanische, thermische und optische Eigenschaften der wichtigsten Wirtskristalle (zum Vergleich: Daten von YAG). Dichte ρ , Gitterkonstante d , Knuppsche Härte H , Schmelzpunkt T_m , Wärmeleitkoeffizient K , Brechungsindex n . Nach [BaM94].

Die für Farbzentren meistgenutzten Kristalle sind die Alkali-Halogenide; das Transparenzgebiet reicht hier von 110 nm – 250 nm bis 7 – 35 μm . Sie werden oft als Materialien zum Bau optischer Elemente eingesetzt. Das Kristallgitter ist einfach kubisch, das Punktgitter der Ionen kubisch flächenzentriert; die Raumgruppe ist damit (Fm3m). Deshalb sind die Kristalle isotrop, und der Brechungsindex n hängt nicht von der Polarisation oder der Ausbreitungsrichtung des Lichts ab. LiF und NaF im besonderen haben eine nur geringe Hygroskopizität; alle anderen Alkali-Halogenide müssen bei Gebrauch an der Luft mit Oberflächenbeschichtungen versehen werden. Die Kristalle spalten leicht entlang ihrer [100]-Ebenen.

Erdalkali-Fluoride können einfach hergestellt werden. Sie sind weniger hygroskopisch als Alkali-Halogenide; ihre mechanischen und thermischen Parameter sind ebenfalls überlegen. Saphir und Diamant verfügen über die besten Voraussetzungen für optische und Laseranwendungen (besser noch als YAG), können jedoch nicht in gleichem Maße produziert werden wie Alkali-Halogenide.

2.3

Herstellung von Farbzentren in Kristallen

Im wesentlichen besteht der Prozeß der Herstellung eines Farbzentrenkristalls aus dem reinen Wirtskristall aus zwei Schritten [Moe94, Ger89, Mol87, BaM94]:

1. Erzeugung der Farbzentren durch Bestrahlung, additive oder elektrolytische Kolorierung
2. Farbzentren-Selektion und -Aggregation, optisch induziert und/oder durch thermische Behandlung

Die elektrolytische Kolorierung ist ein älteres Verfahren und wird heute weniger häufig angewendet; eine Beschreibung findet man in [Ger89, BaM94]. Die Farbzentren-Selektionsmethoden (optisch/thermisch) werden fast immer kombiniert.

Bei jeder Herstellungsmethode entstehen im Farbzentrenkristall nicht selektiv Zentren nur einer Spezies, sondern jede Art von Zusammenschluß der einfachen F-Zentren.

2.3.1

Erzeugung durch Bestrahlung

Durch die Bestrahlung der reinen Kristalle mit ultravioletttem Licht, Röntgenstrahlung, Gammastrahlung, Neutronen oder geladenen Teilchen – insbesondere Elektronen – entstehen Schäden im Wirtskristall [Mol87, Ger89]. Leerstellen werden entweder durch direkte Kollision oder durch einen Ionisations-/Rekombinationsprozeß erzielt. Bei der Ionisation entsteht ein Elektron-Loch-Paar am Anion; die anschließende Rekombination formt ein „self-trapped“ Exziton. Dieses Exziton zerfällt und die dabei frei werdende Energie von einigen eV befördert ein neutrales (Halogen-) Atom an einen Zwischengitterplatz. Zurück bleibt eine anionische Leerstelle.

Die Erzeugung der Farbzentren mit elektromagnetischer Strahlung erfordert sehr lange Belichtungszeiten. Praktische Anwendung finden hauptsächlich Elektronenstrahlen. Um die Entstehung von komplexeren Zentren (F_3, \dots) unterdrücken oder kontrollieren zu können, bestrahlt man bei Temperaturen unter $-50\text{ }^\circ\text{C}$ [Mol87] oder genauer im Bereich von 77 K bis 177 K [Ger89]. Kristalldicken von einigen Millimetern werden mit Energien um die 1 – 2 MeV durchdrungen; die Stromdichten dabei sind etwa $2 - 10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die Kristalle werden eine bis zwei Stunden von zwei Seiten her bestrahlt, um eine homogene Farbe zu erzielen.

Die meisten F_2 -Farbzentrenkristalle werden so hergestellt.

Die Stöchiometrie der Kristalle bleibt bei der Bestrahlung erhalten.

2.3.2

Erzeugung durch additive Kolorierung

Die reinen Kristalle werden in einer Alkalidampfatmosfera bis kurz unterhalb des Schmelzpunkts erhitzt. Ziel ist es, den Kristall ins thermische Gleichgewicht mit dem Metaldampf zu bringen [Mol87]. An der Kristalloberfläche adsorbieren Alkaliatome, die thermisch ionisiert werden [Moe94]. Die frei werdenden Elektronen wandern in den Kristall, Anionen heraus. Die Anionen verbinden sich mit den Metallionen an der Oberfläche. Im Inneren des Wirtskristalls entstehen Anionenlücken, die von den eindiffundierenden Elektronen gefüllt werden können.

Eine Beschreibung der von Mollenauer zu diesem Verfahren entwickelten Heat-Pipe-Ofen-Apparatur findet man in [Mol87, Ger89].

Hier wird die Stöchiometrie der Kristalle verändert.

Diese Methode ist die selektivste, will man Farbzentren nur eines bestimmten Typs erzeugen [BaM94, Mol87].

2.3.3

Aggregation

Die Komplexbildung des einfachen F-Zentrums (Abschnitt 2.1) zur Generierung unterschiedlicher Farbzentren wird durch eine Anregung der F-Zentren in deren Absorptionsband induziert. Bei (oder nahe) Raumtemperatur wird der Kristall von einer ungefilterten Glühlampe bestrahlt. Die angeregten F-Zentren werden thermisch ionisiert. Die entstandenen Anionenlücken diffundieren dann durch den Kristall. Durch Anlagerung an andere F-Zentren entstehen Aggregate (F_2, F_3) [Mol87, Moe94]. Ebenso können sich bei Vorhandensein von Dotierungsatomen Bindungen zum F-Zentrum bilden (F_A) [Ger89].

Die konkrete Form der Aggregationstechnik variiert zwischen den unterschiedlichen Typen von Farbzentren, die man im Kristall herstellen will.

2.4

Spektroskopische Charakteristika

Das elektronische Potential der Farbzentren wird in erster Linie durch die Umgebung im Wirtskristall vorgegeben. Die elektronischen Niveaus der Zentren sind stark an die Kristallphononen gekoppelt. Die optischen Übergänge sind daher breite Bänder ($\Delta\tilde{\nu} \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$); die vibronische Verbreiterung ist fast vollständig homogen. Der Übergang mit der kleinsten Energie vom Grundzustand zum ersten angeregten Zustand zeigt sowohl in Absorption und Emission eine hohe Oszillatorstärke $f > 0,1$, was mit Wirkungsquerschnitten von $\sigma_{\text{abs,em}} \gtrsim 10^{-16} \text{ cm}^2$ verbunden ist [Mol87].

Die meisten Absorptions- und Lumineszenzbänder der Farbzentren sind Gaussförmig. Ihre zentrale Position der Absorption λ_{peak} läßt sich durch die Mollwo-Ivey-Beziehung

$$\lambda_{\text{peak}} = \text{const} \cdot d^m \quad (2.1)$$

angeben, wobei d die Gitterkonstante ist; der Exponent $m = 1 - 2,5$ hängt von der Art des Zentrums ab [BaM94]. Abbildung 2.4 zeigt einen linearen Zusammenhang ($m = 1$) zwischen λ_{peak} und d für F-Zentren in Alkali-Halogeniden.

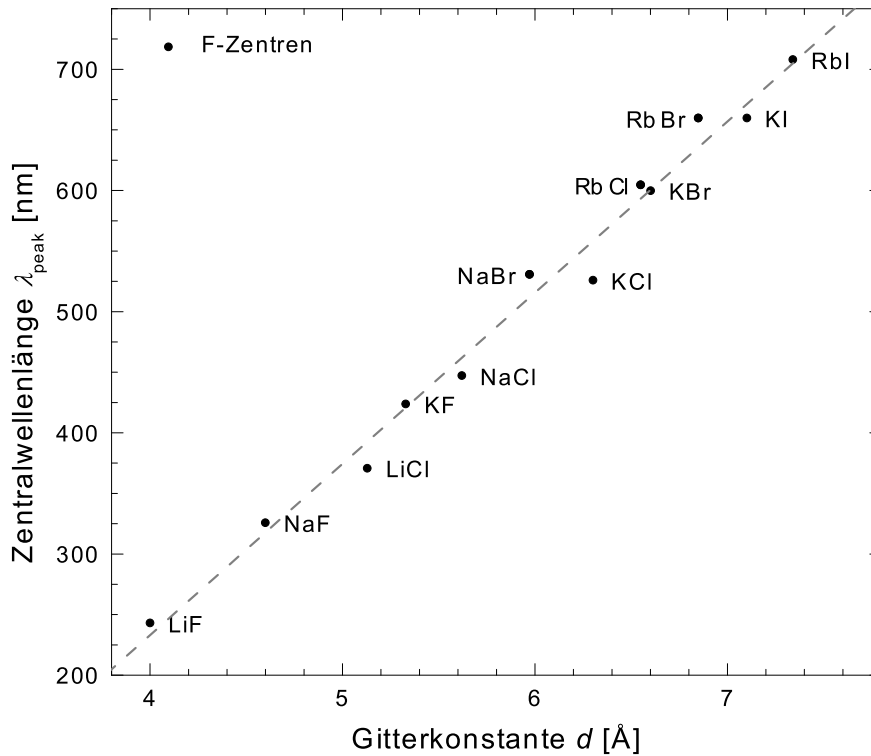


Abbildung 2.4: Zentralwellenlängen λ_{peak} der F-Zentren Absorptionspeaks als Funktion der Gitterkonstanten d des Alkali-Halogenid-Kristalls [Mol87].

Die Halbwertsbreite $\Delta\nu$ der Bänder variiert mit der Temperatur

$$\Delta\nu(T) = \Delta\nu(0) \cdot \sqrt{\coth \frac{\hbar\omega_0}{2kT}} \quad (2.2)$$

wobei ω_0 die effektive Phononenfrequenz im Kristall und $\Delta\nu(0)$ die Halbwertsbreite bei $T = 0$ K ist:

$$\Delta\nu(0) = \sqrt{8 \ln 2 \cdot S_0} \cdot \hbar\omega_0 \quad (2.3)$$

$\Delta\nu(0)$ wird durch den effektiven Huang-Rhys-Faktor S_0 der Elektron-Phonon-Kopplung bestimmt [BaM94, Sto75].

2.4.1

F-Zentrum

Die elektronischen Zustände des Elektrons, das an das F-Zentrum gebunden ist, sind durch Wasserstoffatom ähnliche Wellenfunktionen beschreibbar. Der Übergang Grundzustand \rightarrow 1. angeregter Zustand entspricht dem $1s \rightarrow 2p$ im Wasserstoffatom; die optische Absorption liegt im sichtbaren oder ultravioletten Spektralbereich und wird F-Band genannt. Analog existieren Übergänge zu höheren Niveaus. Die Absorptionen des K-Band ($1s \rightarrow 3p$) und der L-Bänder (angeregte Niveaus liegen im Leitungsband des Wirtskristalls) sind allerdings weitaus geringer, da das Spektrum vom F-Band dominiert wird; dessen Oszillatorstärke ist nahezu $f = 1$ [Ger89, BaM94].

Im angeregten Zustand relaxiert das Elektron sehr schnell zu einem energetisch niedrigeren Niveau, indem sich das umgebende Gitter ausdehnt und die Wellenfunktion des F-Zentrumselektrons diffuser wird [Ger89].

Das F-Zentrum selbst ist nicht laseraktiv. Dafür gibt es mehrere Gründe [Ger89]:

- Die Wellenfunktion des relaxierten angeregten Zustands ist weit ausgedehnt. Dadurch ergibt sich für die Emission eine niedrige Oszillatorstärke. Die Wahrscheinlichkeit, die Anregungsenergie auf andere Gitterpunkte zu übertragen, ist erhöht.
- Der relaxierte angeregte Zustand ist nur schwach gebunden. Es käme zur Selbstabsorption der Laserphotonen. Diese Übergänge führen ins Leitungsband des Wirtskristall, das F-Zentrum dissoziiert dabei.

2.4.2

F_A- und F_B-Zentrum

Die meisten Farbzentren in dotierten Kristallen haben ganz ähnliche spektroskopische Eigenschaften wie F-Zentren; diese sind daher ebenso nicht als Laser-aktive Medien geeignet. Die wenigen F_A- und F_B-Zentren, die eine Lasertätigkeit theoretisch zulassen, werden als Typ II bezeichnet (im Gegensatz zu den zuerst genannten F_A(I) und F_B(I)).

Während die Typ-I-Zentren im relaxierten angeregten Zustand die gleiche Ionenkonfiguration wie im Grundzustand haben, was analog zu Abschnitt 2.4.1 zu einer ausgedehnten Wellenfunktion des Elektrons führt, kann beim Typ II ein Anion an einen Zwischengitterplatz rutschen, bedingt durch die kleineren Ionenradien der Dotierungsatome. In Abbildung 2.5 wird dies verdeutlicht.

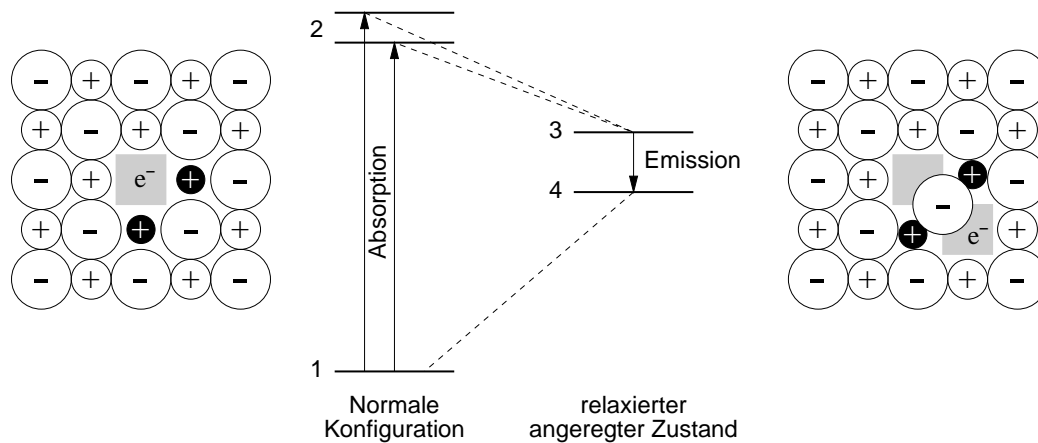


Abbildung 2.5: Anregung von $F_B(II)$ -Zentren. Normale Kristallkonfiguration (Fehlstelle) des Zentrums in Grund- und angeregtem Zustand (links), Termschema (Mitte), Konfiguration („Doppelloch“-Struktur) des relaxierten angeregten Zustands (rechts).

Links in Abbildung 2.5 wird die Kristallkonfiguration des Grundzustands 1 und des nichtrelaxierten angeregten Zustands 2 gezeigt. Der angeregte Zustand 2 geht schnell in den relaxierten angeregten Zustand 3 über, der nun die rechts angedeutete Konfiguration aufweist. Die Wellenfunktion des Elektrons ist so geartet, daß zu beiden Seiten des Anions die Aufenthaltswahrscheinlichkeit gleich groß ist. Aufgrund dessen ist die Wellenfunktion stark lokalisiert, und die Oszillatorstärke der Emission ist hoch [Ger89, BaM94].

Bisher sind nur Lithium- oder Lithium/Natrium-Dotierungen als $F_A(II)$ -Zentren bekannt. $F_B(II)$ -Zentren bilden sich bei Natriumfremdatomen, wenn die Kationen in (110)-Richtung angeordnet sind.

Das p-Orbital (angeregter Zustand) spaltet bei Typ-II-Zentren auf und verursacht so ein längerwelliges, zusätzliches Absorptionsband. Die Fluoreszenz zeigt eine ungewöhnlich starke Stokes-Verschiebung. Die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F ist 40 % bei Stickstofftemperatur 77 K und wird 0 bei Zimmertemperatur [Ger89]. Deshalb sind Laserstudien nur bei tiefen Temperaturen möglich, was charakteristisch für Farbzentren ist.

Die höheren angeregten Zustände der $F_A(II)$ - und $F_B(II)$ -Zentren relaxieren schnell strahlungslos in den niedrigsten angeregten Zustand. Dadurch können diese Materialien bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen gepumpt werden.

2.4.3

Zentren höherer Ordnung

Höher aggregierte Farbzentren haben komplexere spektroskopische Eigenschaften. Sie zeigen meist photochemische Reaktionsmöglichkeiten. So kann man beispielsweise mit einem F_2 -Farbzentrum Lasertätigkeit erzielen, das Zentrum ionisiert allerdings photoinduziert sehr schnell zum F_2^+ -Zentrum.

F_2 - und $(F_2)_A$ -Zentren können in guter Näherung durch das Modell eines Wasserstoffmoleküls H_2 beschrieben werden, das in einer dielektrischen Umgebung ist [Sto75]. Die Struktur der Absorptions- und Emissionsspektren lassen sich detailliert daraus ableiten. Eine genaue Darstellung findet man in [BaM94].

Das F_2^+ -Farbzentrum hat ein Einelektronensystem und ist in Analogie zu einem ionisierten Wasserstoffmolekül H_2^+ in dielektrischer Umgebung zu verstehen. Die beiden Anionenfehlstellen fungieren als Anziehungspunkte für das gebundene Elektron. Dieser Ansatz ist nicht sehr genau, kann aber die Energieniveaus festlegen. Die Übergangsenergien sind [Ger89, BaM94]

$$E_{F_2^+} = \frac{1}{\epsilon^2} \cdot E_{H_2^+} \left(\frac{R}{\epsilon} \right) \quad (2.4)$$

wobei ϵ die Dielektrizitätskonstante des Wirtskristalls ist. $E_{H_2^+}$ bezeichnet die Energieniveaus des ionisierten Wasserstoffmoleküls, gemessen bei einem Abstand R der Anionenfehlstellen. Aufgrund der unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten der Kristallumgebungen ergeben sich die unterschiedlichen Lagen der Absorptionen und Emissionen für die Vielzahl von Kristallen, in denen diese Zentren erzeugt (und angewendet) werden. F_2^+ -Farbzentren sind instabil bei Raumtemperatur und wandeln sich in die stabilen F_2 -Zentren um, indem sie die nicht-lokalisierten Elektronen im Kristall einfangen. Eine ausführliche Beschreibung spektroskopischer Details wird in [BaM94] und [Mol87] gegeben.

Um eine Stabilisierung der F_2^+ -Farbzentren zu erreichen, wird versucht, das Zentrum mit Dotierungsatomen zu umgeben $(F_2^+)_A$ oder es an anderen Gitterdefekten zu binden $(F_2^+)^*$. Diese Zentren haben zwar verschobene Absorptions- und Fluoreszenzbänder, ansonsten aber vergleichbare Eigenschaften wie die ursprünglichen F_2^+ -Farbzentren.

F_2^- -Zentren wurden von M. Hirai et al zuerst in KCl und KBr entdeckt [HIV62]. Bedeutung erlangten sie allerdings nur in LiF-Kristallen. Zur genaueren Darstellung sei auf alle folgenden Kapitel dieser Arbeit verwiesen.

F_3 -Farbzentren und ihre ionisierten Formen werden für LiF als Wirtsmaterial im folgenden Kapitel mitdiskutiert.

3

Farbzentren in LiF-Kristallen

3.1

Lithiumfluorid

Lithiumfluorid (LiF) ist ein farbloser kristalliner Festkörper. Es gibt kein natürliches, mineralisches Vorkommen von LiF. Lithium wird heute hauptsächlich aus dem Mineral Spodumen $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ gewonnen. Das aus der heftigen Reaktion mit Wasser entstehende Lithiumhydroxyd LiOH dient als Ausgangspunkt für die Synthese mit Flußsäure: $\text{LiOH} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}_2\text{O}$. Das Salz wird anschließend durch Rekristallisation gereinigt. Einkristalle sind kommerziell verfügbar und werden mit Hilfe der Vakuum-Stockbarger-Technik in Dimensionen bis 100 mm gezüchtet (Firmeninformation *Korth Kristalle, 24161 Altenholz* und *Crystran Ltd., Dorset, UK*).

Das Bravaisgitter von Lithiumfluorid ist kubisch flächenzentriert (fcc); die Basis besteht aus einem Lithium- und einem Fluoratom, deren Abstand die halbe Raumdiagonale des Würfels beträgt. Jedes Atom hat sechs nächste Nachbarn. In gleicher Form kristallisieren auch NaCl, KCl, PbS, AgBr, MgO, MnO oder KBr.

Einige physikalische, mechanische, thermische und optische Eigenschaften sind in Tabelle 3.1 zusammengetragen.

Lithiumfluorid hat ein Transmissionsgebiet von 120 nm bis 7 μm . Dieser weite Bereich wird im Ultravioletten durch Exzitonenabsorptionen der Halogenionen begrenzt, im Infraroten durch die Anregung von Gitterschwingungen [Moe94]. Die optische Absorption durch Phononen ist in Form und Stärke temperaturabhängig [Fow68, speziell Fig 1-3].

Ein Brechungsindexspektrum im Bereich von 400 nm bis 1700 nm ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

Außer für Laseranwendungen im Zusammenhang mit Farbzentren, auf die im folgenden eingegangen wird, werden Lithiumfluoridkristalle eingesetzt als

- Röntgenmonochromatorplatten (meistgenutzter Analysatorkristall),
- Material für VUV Optiken (die Lyman L_α -Linie des Wasserstoffs bei 121 nm wird noch gut transmittiert).

Lasermaterialien sollten nach [Pen88, Table 12] bestimmte thermische Voraussetzungen erfüllen; eine hohe thermische Leitfähigkeit K und eine geringe Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex $\frac{dn}{dT}$ sind anzustreben. Lithiumfluorid weist die geringste Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex $\frac{dn}{dT}$ aller Alkali-Halogenide

Parameter		Wert	Bemerkung
Gitterkonstante	d	4,03 Å	
Schmelzpunkt	T_m	1143 K	
Siedepunkt	T_s	1949 K	
Dichte	ρ	2,63905 g cm ⁻³	
Löslichkeit in Wasser	s	0,28 g pro 100 g	291 K
Molmasse	M	25,9394 g mol ⁻¹	
Ionenradius Li ⁺	r_{Li^+}	90 pm	
Ionenradius F ⁻	r_{F^-}	119 pm	
<i>mechanisch</i>			
Knuppsche Härte	H	99 kg mm ⁻²	
Elastizitätsmodul	E	64,79 GPa	
Schubmodul	G	55,14 GPa	
Kompressionsmodul	K	62,03 GPa	
Bruchmodul		10,8 MPa	
Poisson-Koeffizient	μ	0,28	
<i>thermisch</i>			
Bindungsenthalpie	H_b	(577 ± 21) kJ mol ⁻¹	298 K
Wärmeleitfähigkeit	K	14,2 W m ⁻¹ K ⁻¹	
spez. Wärmekapazität	c	1562 J kg ⁻¹ K ⁻¹	
Wärmeausdehnung	α	32 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹	in 0 – 100 K
<i>optisch</i>			
Dielektrizitätskonstante	ϵ_r	9,0	298 K, 100 – 10 ⁹ Hz
Brechungsindex	n	1,37327	bei 2,5 µm
– nichtlinearer Teil	n_2	2,7 × 10 ⁻²² m ² V ⁻²	
– Temperaturabhängigkeit	$\frac{dn}{dT}$	-1,2 × 10 ⁻⁵ K ⁻¹	
Reststrahlenwellenlänge	λ_{RS}	25 µm	

Tabelle 3.1: Sammlung physikalischer, mechanischer, thermischer und optischer Eigenschaften von Lithiumfluorid (LiF). Daten aus [Pal91, CBM51, BaM94, Ker00]. Vergleichsdaten in Tabelle 2.1.

auf, der Wert ist nur minimal höher als der von YAG mit $(\frac{dn}{dT})_{YAG} = -1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [BaM94]. Die thermische Leitfähigkeit K von LiF ist größer als die von YAG (siehe Tabellen 2.1 und 3.1).

Der Brechungsindex n eines Materials hängt auch von der Lichtintensität ab (nicht-linearer Anteil n_2). Dadurch kann es im Material bei hohen Intensitäten (Einsatz als Laser-aktives Medium etc.) durch Ausbildung eines Brechungsindexgradienten zur Selbstfokussierung kommen. Die kritische Leistung für Selbstfokussierung [Sha77, BaM94, Koe99, Pen88]

$$P_{\text{krit}}^{\text{SF}} = \frac{\epsilon_0}{8\pi} \frac{c_0 \lambda^2}{n_2} \quad (3.1)$$

definiert die Grenze, bis zu der Laseranwendungen sinnvoll sind. Der Parameter ist für LiF $P_{\text{krit}}^{\text{SF}} = 0,46 \text{ MW}$ größer als der Wert für YAG mit 0,30 MW.

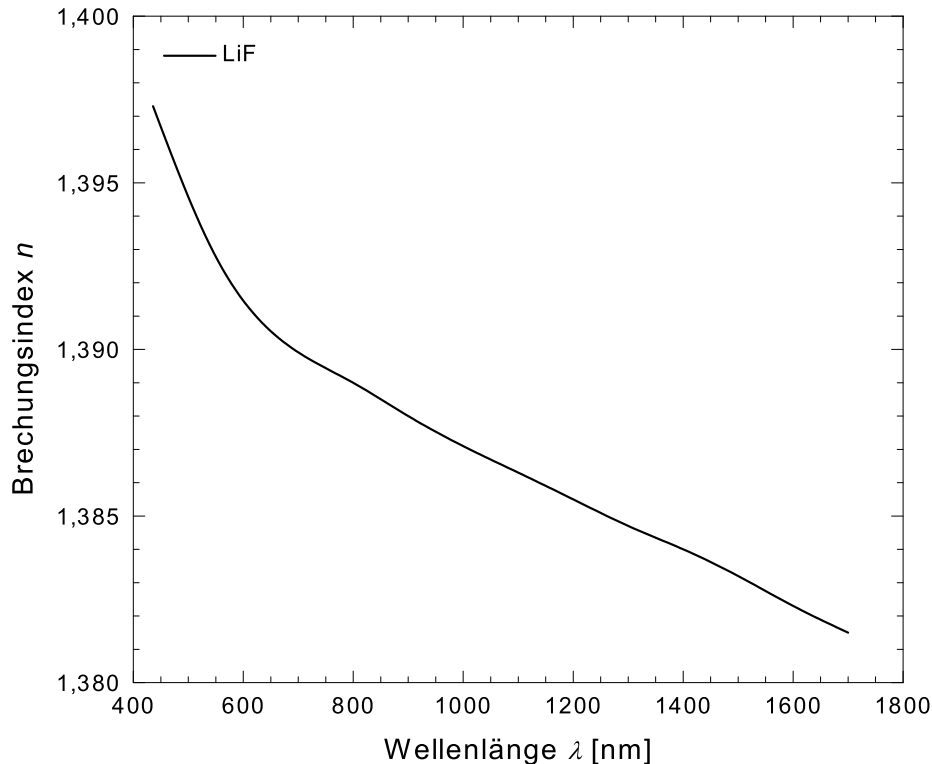


Abbildung 3.1: Brechungsindexspektrum von Lithiumfluorid. Verlauf des Brechungsindex n im untersuchten Wellenlängenbereich 400 nm bis 1700 nm. Daten aus [PaH85, Pal85].

3.2

Bekannte Eigenschaften der vorkommenden Zentren

Bei der Erzeugung und Aggregation von Farbzentren in reinem Lithiumfluorid mit einer der in Abschnitt 2.3 gezeigten Methoden entstehen neutrale und geladene Komplexe des F-Zentrums verschiedener Ordnungen. Die eingeschlossenen Zentren können mit Hilfe von Absorptionsspektren anhand der Lage der Absorptionsbanden identifiziert werden. Abbildung 3.2 zeigt exemplarisch ein solches Spektrum für einen LiF-Kristall bei Zimmertemperatur.

Typisch für Lithiumfluorid ist das Auftreten der folgenden Zentren (mit Angabe des Maximums der Absorption): F_2^- bei 960 nm, F_3^- bei 800 nm, F_4 bei 520 – 550 nm (in Abbildung 3.2 mit N bezeichnet), F_2 und F_3^+ bei 445 nm, und zuletzt F_3 mit zwei Banden, R_1 bei 320 nm und R_2 bei 380 nm. Die Stärke der Absorption wird durch die Konzentration der Zentren im Kristall gegeben. Diese kann in einem gewissen Bereich durch den Herstellungsprozeß (Erzeugung und Aggregation) variiert werden; so lassen sich beispielsweise Kristalle herstellen, bei denen die F_2^- -Absorption höher oder geringer als die der F_3^- -Farbzentren ist. Allerdings existiert kein Verfahren, um F_2^- -Zentren alleine in einem Kristall zu bilden.

Die Absorption des F-Zentrums in Lithiumfluorid liegt knapp unter 250 nm im ultravioletten Spektralbereich (siehe Abbildung 2.4) und ist damit außerhalb des Wellenlängenbereichs von Abbildung 3.2.

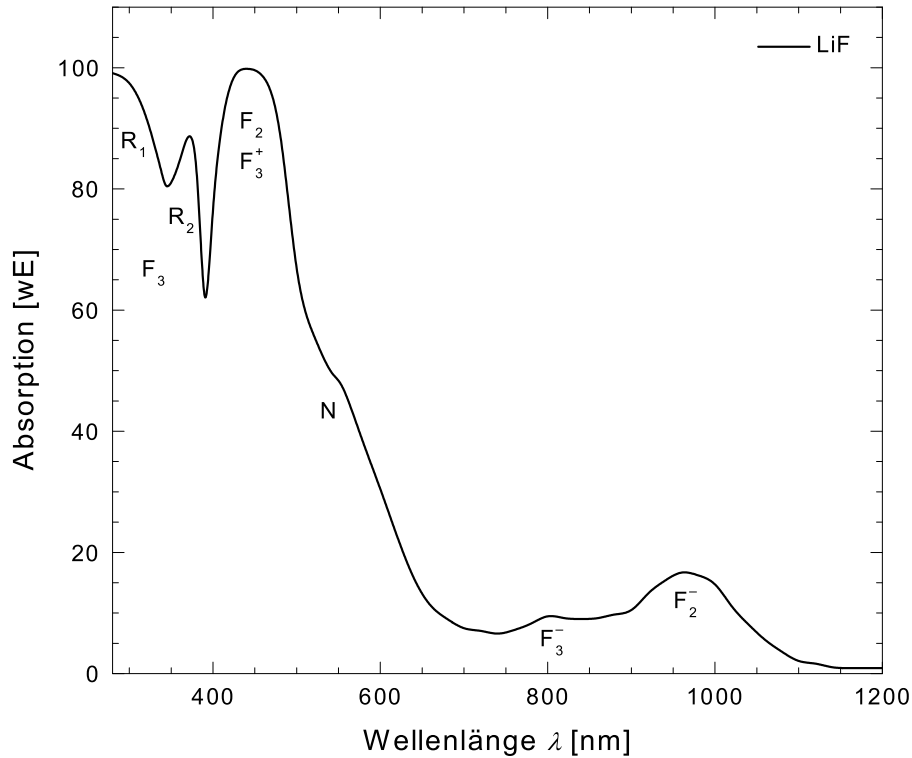


Abbildung 3.2: Exemplarisches Absorptionsspektrum eines LiF-Kristalls mit Farbzentren, aufgenommen bei Zimmertemperatur. Die Absorptionsbänder der bezeichneten Einzelzentren F_3 , F_3^+ , F_3^- , F_2 , F_2^- und F_4 (N) überlappen zum Gesamtspektrum. Entnommen aus [BaM94].

Im Spektrum von Abbildung 3.2 fehlt das F_2^+ -Zentrum mit seiner Absorption bei 645 nm. Dieses Zentrum, mit dem bei tiefer Temperatur Lasertätigkeit mit einer Wellenlänge von 910 nm erzielt wurde, ist thermisch instabil. Die Konzentration von F_2^+ sinkt bei Zimmertemperatur rasch [BaM94]. Auch der Einsatz als Laserkristall bei tieferen Temperaturen ist auf wenige Sekunden bis Stunden begrenzt, da das aktive Medium optisch ausbleicht [Mol87].

In den folgenden Teilabschnitten werden bekannte Eigenschaften der für Lithiumfluorid typischen Zentren vorgestellt. Bezeichnungen und Klassifizierung findet man in Abschnitt 2.1.

3.2.1

F_2^- -Farbzentrum

Dieser Teilabschnitt beinhaltet nur Daten, die nicht Gegenstand der Untersuchung dieser Arbeit waren. Dem Vergleich und der Einordnung schon bekannter Teilergebnisse mit eigenen Resultaten dienen die folgenden Kapitel dieser Arbeit.

Das Absorptionsband bei 960 nm wird F_2^- -Farbzentren zugeordnet. Diese Zentren entstehen parallel zu den ionisierten F_2^+ -Zentren. Der gefundene Huang-Rhys-Faktor

von $S_0 = 2,95$ [TPD72, MaG80] zeigt, daß die Elektron-Phonon-Kopplung nicht sehr groß ist. Die effektive Phononmode hat eine Frequenz von $\omega_0 = 4,7 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Die Halbwertsbreite $\Delta\nu$ des Gauss-förmigen Bandes läßt sich mit Hilfe von Gleichung (2.2) berechnen, mit $\Delta\tilde{\nu}(0) = 1000 \text{ cm}^{-1}$ [TPD72, MaG80].

Die Emissionsspektren wurden bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Bei Zimmertemperatur ergibt sich ein breites Lumineszenzband um 1120 nm [TPD72, MaG80, BMO88, GMC77, TeT96].

Absorption und Emission zeigen schon ab $T < 77 \text{ K}$ eine Null-Phononlinie bei 1040,4 nm [GMW87], gefolgt von scharfen Absorptionspeaks, die zu Ein-, Zwei- oder Multiphononübergängen gehören.

Um die Haltbarkeit von F_2^- -Zentren in Lithiumfluorid zu erhöhen, wurden reine Kristalle mit Magnesium-Dotierungen versehen. Die Konzentrationen wurden mit $10^{-6} - 10^{-5}$ Volumenanteil gewählt. Die sonst bei Raumtemperatur thermisch instabilen Zentren (Zerstördauer etwa 15 Tage [Hug66]) können dann beliebig lange eingesetzt werden. Die thermische Zerstörung ist ein mehrstufiger Prozeß [BaM94], dessen Kenntnis vor allem beim Aggregationsschritt zur Erzeugung von F_2^- -Zentren von Bedeutung ist.

Die Photodegradation von LiF:F_2^- erfolgt vorrangig durch Anregung in einen hohen angeregten Zustand, dessen Energie nahe der Unterkante des Leitungsbandes des Lithiumfluorid-Wirtskristalls liegt. Das passiert durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht oder durch mehrstufige Prozesse (zum Beispiel Zweiphotonenabsorption). Auch die Stabilität bei gepulster Anregung wurde detailliert untersucht [BaM94]. F_2^- -Farbzentren werden durch optisches Pumpen in den ersten angeregten Zustand nicht zerstört.

3.2.2

F_2 -Farbzentrum, M-Band

Das F_2 -Farbzentrum besteht aus zwei benachbarten F-Zentren. Das Zentrum kann in LiF als linearer Oszillator beschrieben werden, der in Richtung der [110]-Kristallachse liegt. Ein Absorptionsband ist um 445 nm zentriert [BaM94, TeT97, BDM00]. Dieses längerwellige Absorptiongebiet entspricht einem Übergang $^1\Sigma_g \rightarrow ^1\Sigma_u$ [BaM94]. Weitere Absorptionen findet man in unmittelbarer Nähe zum F-Zentrum und ordnet ihnen $^1\Sigma_g \rightarrow ^1\pi_u$ ähnliche Übergänge zu [Fow68].

Die Emission der F_2 -Zentren, mit einem Maximum bei 670 nm, startet vom niedrigsten angeregten Niveau aus (σ -artiger, längerwelliger Übergang). Das läßt sich auf eine schnelle Relaxation $^1\pi_u \rightarrow ^1\Sigma_u$ zurückführen [BaM94]. Die F_2 -Lumineszenz erstreckt sich über einen Bereich von 580 nm – 850 nm und deckt sich damit mit der der F-Zentren (im Gegensatz zu den F-Zentren kann sie jedoch auch bei Zimmertemperatur beobachtet werden). Die strahlende Lebensdauer ist $\tau_{\text{rad}} = 17,2 \text{ ns}$ [BaM94]. Die Oszillatorstärke des Übergangs wird in [BaM94] mit $f = 0,11$ für $T = 300 \text{ K}$ angegeben, die Fluoreszenzquantenausbeute mit $\phi_F = 100 \%$.

Die Absorptionen des F_2 -Zentrums um 445 nm und des F_3^+ -Zentrums bei 448 nm (im Anschluß beschrieben) liegen aufeinander. Das so gebildete Band wird als M-Band bezeichnet [NaW67, Nah67].

3.2.3

F_3^+ -Farbzentrum

Das F_3^+ -Zentrum wird durch drei Nächste-Nachbar-F-Zentren gebildet; der Komplex ist einfach ionisiert. Die Fehlstellen sind in C_{3v} Punktsymmetrie angeordnet [BaM94] (zur Erklärung der Punktgruppen- und Symmetriebezeichnungen siehe [HaW93, Seiten 84ff]). Der Absorptionspeak dieses Zentrums liegt bei Zimmertemperatur auf 448 nm.

Die grüne Fluoreszenz des LiF: F_3^+ -Zentrums hat ihr Maximum bei 506 nm [Nah67] oder 539 nm [BaM94]. Die strahlende Lebensdauer ist $\tau_{\text{rad}} = 11,1$ ns [BaM94], bei einer Quantenausbeute von $\phi_F = 100$ %. Die Oszillatorstärke der Absorption wurde zu $f_{\text{abs}} = 0,2$ und die der Emission zu $f_{\text{em}} = 0,17$ berechnet [BaM94].

Die Form der Absorptions- und Lumineszenzbänder des F_3^+ -Zentrums kann im Gegensatz zu den meisten anderen Farbzentren nicht durch eine Gauss-Kurve genähert werden [BaM94]. In LiF sieht man das nur für das Fluoreszenzband, die Absorption überlappt mit der der F_2 -Zentren; in NaF jedoch unterscheiden sich die Bänder.

F_3^+ -Zentren sind bei Zimmertemperatur stabil. Thermische Zerstörung tritt ab 350 K auf. Sind keine F_2 -Zentren im Kristall vorhanden, so bleiben die F_3^+ -Farbzentren auch beim optischen Pumpen (als Laser-aktives Medium) stabil. Durch die schnelle Ionisation von F_2 - zu F_2^+ -Zentren beim Pumpen im M-Band werden die F_3^+ -Zentren umgewandelt: $F_3^+ + F_2 + h\nu \rightarrow F_3 + F_2^+$ [BaM94].

3.2.4

F_3 - und F_3^- -Farbzentren

Die Anordnung des Komplexes der Fehlstellen, die F_3 - und F_3^- -Farbzentren formen, ist identisch mit der der F_3^+ -Farbzentren: Die F-Zentren bilden ein gleichseitiges Dreieck; die Symmetrieachse ist $[111]$ im Kristall. Die beiden Hauptabsorptionsbanden des F_3 -Zentrums sind R_1 um 320 nm und R_2 um 380 nm [BVW66]. Das F_3^- -Farbzentrum absorbiert bei 800 nm [BaM94].

Zur R_1 -Absorption gehört eine Emission im Bereich von 495 nm, das R_2 -Band emittiert bei 730 nm. Bei Zimmertemperatur wird jedoch die Fluoreszenzquantenausbeute beider Bänder Null [BBC72].

Eine optische Anregung in den R-Absorptionen hat noch folgende Nebeneffekte: (a) Ionisierung der F_3 -Zentren, (b) Reorientierung der Zentren, oder (c) Zerstörung durch den Prozeß $F_3 + h\nu \rightarrow F_2 + F$ [BaM94].

3.2.5

F_4 -Farbzentrum

Im Bereich von $\lambda = 550$ nm erkennt man in Abbildung 3.2 eine Schulter in der Absorption. Diese wird von F_4 -Zentren verursacht [KaO69, EvS71, TeT97, BMT01, SYT94]. Die Absorption der F_4 -Farbzentren spaltet in zwei Bänder auf, das N_1 -Band

bei 520 nm und das N_2 -Band bei 550 nm. Man rechnet die beiden Bänder unterschiedlichen Kristallkonfigurationen der vier F-Zentren zu [EvS71]: N_1 bezeichnet F_4 -Farbzentren in tetragonal Symmetrie T_d , N_2 gehört zu einer kubischen Symmetrie C_{2h} .

3.3

Anwendungen

Lasertätigkeit wurde in Lithiumfluorid mit F_2^- , F_2^+ , F_3^+ und F_2^- -Farbzentren erzielt [BaM94]. Die breiten Absorptions- und Emissionsbänder liefern gute Voraussetzungen für die Verwendung als abstimmbare Laser. Hohe, nahezu temperaturunabhängige Fluoreszenzquantenausbeuten erlauben den Einsatz bei Zimmertemperatur. Weiter sind die genannten Zentren entweder thermisch stabil oder durch Dotierungen zu stabilisieren. Der Stokes-Shift ist groß genug, um Vier-Niveau-Lasertätigkeit zu gewährleisten.

Von $LiF:F_2^-$ -Zentren als aktive Medien in Infrarotlasern wird in vielen Veröffentlichungen berichtet [BMO88, GMC77, TeT96, BBV86, BZF97, GMW87, BDE88, GuK81, LPT81, GMN78, MFX01]. Einen Gesamtüberblick bietet [BaM94].

Der erste $LiF:F_2^-$ -Laser wurde 1977 vorgestellt [GMC77]. Er wurde mit einem Rubinlaser gepumpt und lieferte 15 ns lange Pulse mit bis zu 1,8 MW Leistung in einem Wellenlängenbereich von 1100 nm bis 1200 nm.

In [BZF97] wird ein super-verbreiteter Multilinienlaser eingeführt. Mit einem 20 ns Neodym-YAG-Laser gepumpt liefert er Emissionen von 140 nm Breite um 1140 nm. Die Verdoppelung dieser Wellenlängen zu 70 nm Breite im sichtbaren Spektralbereich führte zum englischen Namen der „sun-color oscillation“.

Auch Subpikosekundenlaser sind realisierbar aufgrund des breiten Gain-Profiles. 1986 wird in [BBV86] von einem durchstimmbaren F_2^- -Laser berichtet, dessen Dauern unter 500 fs lagen. Er war zwischen 1080 nm und 1250 nm abstimmbar und hatte 10 MW Spitzenleistung.

In [BaM94] findet man einen kontinuierlich laufenden 70 mW Laser, der im Spektralbereich von 1140 nm bis 1200 nm arbeitet. Ein Dauerstrich-Neodym-YAG-Laser mit 9 W Pumpleistung ist dafür erforderlich.

Ebenso häufig werden $LiF:F_2^-$ -Kristalle als sättigbare Absorber in passiv gütegeschalteten Neodym-Lasern eingesetzt [BMO88, GMN78, CMS83, BDI82, BVM82, BIL82, BVM82, LLL83].

[CMS83] nennt noch folgende weitere Anwendungen:

- Einsatz als nicht-linearer Schalter; Erhöhung des Strahlungskontrasts und der Selbstanregungsgrenze zwischen Verstärkerstufen (in großer Anzahl) von Hochleistungs-Neodym-Glaslasersystemen, die in der kontrollierten Kernfusion angewendet werden
- Intracavity Spektroskopie
- Differenzfrequenzerzeugung im Infraroten; erzeugte Strahlung im Bereich von 7 μm bis 16 μm

4

Charakterisierungsmethoden

Die für F_2^- -Farbzentren in Lithiumfluorid ermittelten spektroskopischen Parameter sind Gegenstand der folgenden Abschnitte. Neben den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Methoden stellt dieses Kapitel auch andere Verfahren vor, wie sie in der Literatur für $LiF:F_2^-$ -Kristalle berichtet werden. Nach der Darstellung der Parameter, die aus den Ergebnissen von linearen und nichtlinearen Transmission messenden Experimenten gewonnen werden, werden die Grundlagen der Auswertung der Emissionsdaten sowie die Charakterisierung durch Anregungs-Abtast-Versuche erläutert.

4.1

Absorptionskoeffizient

Die Transmissionsspektren der untersuchten Kristalle geben die Lage der Absorptionsbänder in den Einzelkristallen wieder. Da die langwelligen Absorptionsmaxima der bisher untersuchten Farbzentren in Lithiumfluorid bekannt sind, können damit die vorhandenen Zentren identifiziert werden. Die relative Stärke der Absorption im Vergleich der unterschiedlichen Zentren zueinander oder im Vergleich zu anderen Kristallen wird im Absorptionskoeffizienten ausgedrückt.

Der Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ ist bestimmt durch die Transmissionsänderung pro Längeneinheit gemäß

$$\alpha(\lambda) = -\frac{\ln T(\lambda)}{l} \quad (4.1)$$

wobei T die Transmission und l die Probenlänge ist. Für die lineare Kleinsignaltransmission gilt das Lambert-Beer-Gesetz:

$$T = e^{-\alpha l} \quad (4.2)$$

Absorptionskoeffizientenspektren sind deshalb über wellenlängenabhängige Transmissionmessungen zugänglich bei bekannter Probendicke. Die aus dem Experiment erhaltenen Transmissionswerte werden um die Reflexionsanteile an den Grenzflächen korrigiert:

$$T = (1 - R)^2 \cdot e^{-\alpha l} \quad \text{und} \quad R = \left| \frac{n - 1}{n + 1} \right|^2 \quad (4.3)$$

mit R : Reflexion und n : Brechungsindex des Kristalls. Vielfachreflexionen innerhalb des Kristalls werden vernachlässigt.

4.2

Teilchendichte und Absorptionswirkungsquerschnitt

Das Lambert-Beer-Gesetz aus Gleichung (4.2) kann man auch schreiben wie

$$T = e^{-N_0 \sigma_{\text{abs}} l} \quad (4.2\text{-w})$$

wobei N_0 die Teilchendichte, σ_{abs} der Absorptionswirkungsquerschnitt und l die Probenlänge ist. In die Kleinsignaltransmission geht das Produkt aus Teilchenanzahl und Absorptionswirkungsquerschnitt ein ($N_0 \cdot \sigma_{\text{abs}}$). Je höher der Absorptionswirkungsquerschnitt σ_{abs} umso weniger Absorber verursachen die gegebene Absorption.

Der Absorptionswirkungsquerschnitt σ_{abs} gibt die absolute Größe der Absorption einer bestimmten Spezies, hier eines bestimmten Farbzentrens, an und charakterisiert so dessen optisches Verhalten. Seine direkte Bestimmung aus linearen Transmissionsmessungen setzt die Kenntnis der Teilchendichte (oder oft auch: Teilchenanzahldichte) N_0 voraus.

In Lithiumfluoridkristallen überlappen die Absorptionsbänder der Farbzentren miteinander. Die Gesamtabsorption trägt bei allen Wellenlängen des Spektrums Anteile unterschiedlicher Zentren. Aus dem Herstellungsprozeß ist die Teilchendichte der Farbzentren nicht bekannt.

4.2.1

Teilchendichte

Zur Bestimmung der Teilchendichte der F_2^- -Zentren kann man an eine aktinometrische Bestimmung denken, wobei durch eine Art chemische Reaktion (Titration) ein bekannter Stoff durch Reaktion mit den F_2^- -Zentren verwandelt wird, wie in Reaktion (4.4) skizziert.



Falls das Verhalten von A quantitativ bekannt ist, läßt sich die Anzahldichte der in der Reaktion (4.4) aufgebrauchten A-Zentren angeben und damit auch die Anzahldichte der F_2^- -Zentren.

Aktinometrische Bestimmungsmethoden sind generell gut geeignet, um Teilchenanzahldichten zu ermitteln, falls die Reaktionen eindeutig und die Eigenschaften des Titrationsstoffes bekannt sind. In Referenz [GMW87] wird eine solche Methode benutzt, sie führt aber zu falschen Werten, da in Wirklichkeit komplexere Reaktionen ablaufen, wie diese Arbeit in der Diskussion zeigen wird.

4.2.2

Absorptionswirkungsquerschnitt und Einsteinkoeffizienten

Der Absorptionswirkungsquerschnitt σ_{abs} kennzeichnet die Absorptionsstärke einer absorbierenden Einheit (hier eines F_2^- -Zentrums). Er ist definiert durch

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\alpha}{N_0} \quad (4.5)$$

wobei α der Absorptionskoeffizient und N_0 die Teilchenanzahldichte ist. $\alpha(\lambda)$ ist über Transmissionsmessung zugänglich, N_0 hingegen für Farbzentren unabhängig nicht bestimmbar.

Absorption und Emission werden allgemein durch die Einsteinkoeffizienten erfasst. Ausgehend von Übergängen $h\nu = E_2 - E_1$ zwischen zwei Niveaus $|1\rangle$ und $|2\rangle$ mit den Teilchenbesetzungszahlen N_1 , N_2 und Energien E_1 , E_2 (und gleicher Entartung) gilt für die spontane Emission, zu der es durch Wechselwirkung mit Quantenfluktuationen des Vakuums kommt, sowie für stimulierte Emission und Absorption [KnS89, Dem95]

$$\text{spontane Emission} \quad \frac{\partial N_2}{\partial t} = -A_{21} N_2 = -\frac{N_2}{\tau_{\text{sp}}} \quad (4.6)$$

$$\text{stimulierte Emission} \quad \frac{\partial N_2}{\partial t} = -B_{21} I c N_2 \quad (4.7)$$

$$\text{Absorption} \quad \frac{\partial N_1}{\partial t} = -B_{12} I c N_1 \quad (4.8)$$

wobei τ_{sp} die Zerfallszeit des oberen Niveaus $|2\rangle$ ist, c die Lichtgeschwindigkeit im Material mit dem Brechungsindex n , und I die eingestrahlte Intensität. Die einzelnen Koeffizienten hängen wie folgt zusammen [KnS89, Dem95]:

$$A_{21} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{21} \quad (4.9)$$

$$B_{21} = B_{12} \quad (4.10)$$

Im Falle von verbreiterten Zuständen (Absorptions- und Emissionbanden) wird eine Linienformfunktion $g(\nu)$ eingeführt. Die Zerfallszeit des oberen Niveaus τ_{sp} ist gleich der strahlenden Lebensdauer τ_{rad} . Man erhält [KnS89, PWM71, DBP90, BZF97, Sil96, Gel91]

$$A_{21} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} B_{21}(\nu) &= B_{12}(\nu) = B_{21} \cdot g(\nu) \\ &= \frac{c_0^3}{8\pi h\nu^3 n^3} A_{21} \cdot g(\nu) = \frac{c_0^3}{8\pi h\nu^3 n^3} A_{21} \cdot \frac{\alpha(\nu)}{\int \alpha(\nu) d\nu} \end{aligned} \quad (4.12)$$

und

$$\sigma_{\text{abs}}(\nu) = \frac{h\nu n}{c_0} B_{21}(\nu) \quad (4.13)$$

oder komplett eingesetzt

$$\sigma_{\text{abs}}(\nu) = \frac{c_0^2}{8\pi\nu^2 n^2 \tau_{\text{rad}}} \cdot \frac{\alpha(\nu)}{\int \alpha(\nu) d\nu} \quad (4.13a)$$

Daraus hat man einen Zugang zum Spektrum $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ des Absorptionswirkungsquerschnitts mittels des Absorptionskoeffizientenspektrums $\alpha(\lambda)$ über den Einsteinkoeffizienten A (strahlende Lebensdauer τ_{rad} , Gleichung (4.11)) und seine Verknüpfung zum Absorptionsintegral des betrachteten Übergangs (Einstein B Koeffizient). Ähnlich [Sma27] mißt man die strahlende Lebensdauer des angeregten Zustands. Ein $B_{21}(\nu)$ Spektrum findet man bei [GrM82].

Ein anderer Ansatz ist die Abschätzung durch die Strickler-Berg-Formel (4.31), die die Kenntnis der Emissionscharakteristik voraussetzt.

4.2.3

Kombinierte Bestimmung der Teilchendichte und des Absorptionswirkungsquerschnittes durch sättigbare Absorption

Teilchendichte N_0 und Absorptionswirkungsquerschnitt σ_L können durch eine Messung der Kleinsignaltransmission T_0 und der nichtlinearen Energietransmission T_E von intensiven Pikosekundenlichtpulsen als Funktion der Pulsintensität gemeinsam ermittelt werden (sättigbare Absorption, Ausbleichen).

Aus Gleichung (4.2-w) ergibt sich

$$N_0 = -\frac{\ln T_0}{\sigma_L l} \quad (4.14)$$

wenn man mit T_0 die lineare Kleinsignaltransmission und mit σ_L den Absorptionswirkungsquerschnitt bei der Laserwellenlänge bezeichnet. Ziel ist es, σ_L aus der Sättigungsenergiedichte der Ausbleichmessung zu erhalten und damit aus der Kenntnis von T_0 gleichzeitig auf die Teilchendichte N_0 zu schließen. Dieses Verfahren wird im folgenden dargestellt.

Bei hohen Laserintensitäten bleibt die Besetzung des Grundzustands der Farbzentren nicht mehr konstant; es werden immer mehr Zentren angeregt und die Besetzungszahl des angeregten Zustands wächst, während sich der Grundzustand entleert. Damit stehen die absorbierenden Einheiten zur Absorption nicht mehr zur Verfügung, der Kristall bleicht aus.

Im thermischen Gleichgewicht sind höhere Niveaus entsprechend ihrer Energie nur thermisch besetzt. Dies wird durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben [KnS89]:

$$\frac{N_p}{N_1} = e^{-\frac{E_p - E_1}{kT}} \quad (4.15)$$

Dabei sei mit dem Index p allgemein ein angeregtes Niveau bezeichnet, während N_1 Teilchendichte und E_1 Energie des Grundzustands sind, mit $N_0 = \sum_i N_i$. Im

thermischen Gleichgewicht und im Falle von Kleinsignaltransmissionsmessungen ist $N_p \ll N_1 \approx N_0$. Bei intensiver Anregung kann N_1 deutlich abnehmen.

Als Sättigungsintensität $I_{L,\text{sat}}$ oder Sättigungsenergiedichte $w_{L,\text{sat}}$ definiert man nun den Wert, bei dem der Absorptionskoeffizient α_L auf die Hälfte zurückgegangen und dadurch die Transmission der Probe auf $T_{\text{sat}} = \sqrt{T_0}$ gestiegen ist, falls keine Excited-State-Absorption auftritt (deren Einfluß wird später noch behandelt) [Her67]:

$$w_{L,\text{sat}} = w_L \left(T_{\text{sat}} = \sqrt{T_0} \right) \quad (4.16)$$

Im folgenden werden zwei einfache Energieniveausysteme unterschieden, die in Abbildung 4.1 gezeigt sind. Die erwarteten Fluoreszenzlebensdauern τ_F sind länger als die Pulsdauern der Anregungspulse $\Delta t_L < \tau_F$ (langsamer sättigbarer Absorber [Her67]).

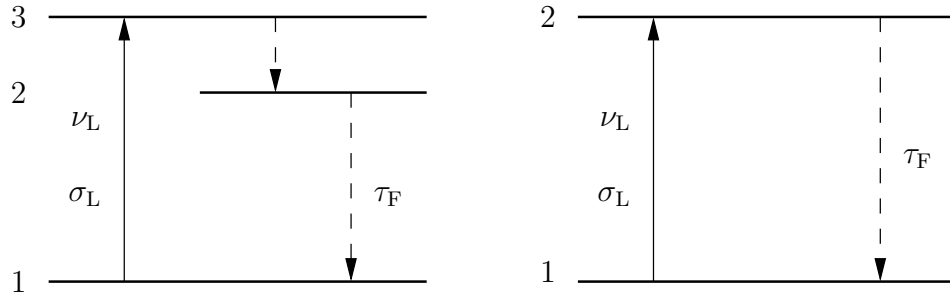


Abbildung 4.1: Sättigbare Absorption im Drei- (links) und Zweiniveausystem (rechts)

Ist die Anregungsenergie größer als der Energieabstand zwischen Grundzustand 1 und erstem angeregten Zustand 2, und erfolgt eine schnelle Relaxation von höheren Zuständen 3 in den ersten angeregten Zustand 2 (zum Beispiel Franck-Condon-Relaxation), dann kann man eine Dreiniveaubeschreibung für die Absorptionsdynamik nutzen (Abbildung 4.1 links). Die notwendige Sättigungsenergiedichte ist gegeben durch

$$w_{L,\text{sat}}(3 \text{ Niveau}) = \frac{h\nu_L}{\sigma_L} \quad (4.17)$$

Hier kann eine komplette Inversion geschaffen werden, mit $N_2(w_L \rightarrow \infty) = N_0$.

Fällt die Anregungsenergie mit dem Energieabstand zwischen Grundzustand 1 und erstem Anregungszustand 2 zusammen, dann läßt sich die Absorptionsdynamik mit einem Zweiniveausystem beschreiben (Abbildung 4.1 rechts) und die Sättigungsenergiedichte ist

$$w_{L,\text{sat}}(2 \text{ Niveau}) = \frac{h\nu_L}{2\sigma_L} \quad (4.18)$$

wobei hier nur die Hälfte der Moleküle im angeregten Zustand akkumulierbar ist, das heißt $N_2(w_L \rightarrow \infty) = N_1(w_L \rightarrow \infty) = N_0/2$ [Her67].

Durch eine Messung der Sättigungsenergiedichte $w_{L,\text{sat}}$ aus der nichtlinearen Energietransmission $T_E(w_L)$ erhält man den Absorptionseffizienzwirkungsquerschnitt σ_L . Wie dargestellt ergibt sich dadurch aus Gleichung (4.14) die Teilchenanzahldichte N_0 .

Für die in dieser Arbeit vorgestellte experimentelle Situation der Anregung der F_2^- -Farbzentren mit einem Neodymglasslaser erfolgt eine Zweiniveauanregung, da die Laserwellenlänge $\lambda_L = 1054$ nm in etwa dem Energieabstand des rein elektronischen Übergangs vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand entspricht [GMW87, NaW67, BDP84, PeS84].

Die reale Situation des Termschemas umfaßt für LiF:F_2^- mehrere angeregte Niveaus. Der Einfluß von Excited-State-Absorption auf die gemessenen Transmissionwerte wird in Abschnitt 4.8 kurz dargelegt.

4.3 Oszillatorstärke

Die Oszillatorstärke f eines Übergangs Grundzustand \rightarrow angeregter Zustand ist das Verhältnis der quantenmechanischen Übergangsstärke dieses Übergangs zur totalen Übergangsstärke vom Grundzustand zu allen höheren Niveaus [HaW93].

Die Oszillatorstärke eines Übergangs gibt direkt Auskunft darüber, ob dieser elektrisch-Dipol-erlaubt, elektrisch-Quadrupol-erlaubt, magnetisch-Dipol-erlaubt oder Spin-erlaubt ist [Bal62, STK70, Tam99].

Die verallgemeinerte Smakula-Gleichung [SmD72, Sto75, Dex56, Fow68]

$$f = n \left(\frac{E_0}{E_{\text{eff}}} \right)^2 \frac{4\pi\epsilon_0 mc_0^2}{\pi e^2} \int_{\text{abs}} \sigma_{\text{abs}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (4.19)$$

benutzt man zur Berechnung der Oszillatorstärke. Die vorkommenden Parameter sind: m die Elektronenmasse, e die Elementarladung, und σ_{abs} der Absorptionswirkungsquerschnitt. Die Integration erstreckt sich über das betrachtete Absorptionsband (\int_{abs}). Die Gleichung kann in Wellenlängenabhängigkeiten umgewandelt werden mit der Beziehung

$$\sigma_{\text{abs}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{\sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} \quad (4.20)$$

Der Faktor $\left(\frac{E_0}{E_{\text{eff}}}\right)^2$ von Gleichung (4.19) bedarf der weiteren Diskussion. Darin enthalten sind die externe elektrische Feldstärke E_0 und die lokale Feldstärke E_{eff} am Ort der absorbierenden Einheit. Dieses effektive Feld hängt in komplexer Weise von den Eigenschaften des Farbzentrons und der Umgebung ab [SmD72]. Für unterschiedliche Systeme findet man in [SmD72, Sto75, Val02] verschiedene Näherungen, um zu erklärbaren Werten zu kommen. Hier wird die Lorentz-Lokalfeldkorrektur

$$\left(\frac{E_0}{E_{\text{eff}}} \right)^2 = \frac{9}{(n^2 + 2)^2} \quad (4.21)$$

benutzt, die die Gleichung (4.19) ergänzt zu

$$f = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \frac{4\pi\epsilon_0 mc_0^2}{\pi e^2} \int_{\text{abs}} \sigma_{\text{abs}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (4.22)$$

Die Anwendung dieser Näherung erfüllt die Summenregel nicht exakt (die Summe aller Oszillatorstärken aller Übergänge $\sum_k f_{Z_0 \rightarrow Z_k} = 1$). Experimentell sind allerdings nur die Absorptionsintegrale und die Brechungsindizes zugänglich, was andere Approximationen erschwert.

4.4

Zweiphotonenabsorption

Falls das Medium, das durch Laserpulse angeregt wird, über ein Übergangsniveau verfügt, dessen Energie der doppelten Frequenz des eingestrahnten Lichts entspricht und die Lichtintensität genügend groß wird, nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, daß zwei Photonen simultan absorbiert werden; den Prozeß nennt man Zweiphotonenabsorption [She84, Sut96].

Abbildung 4.2 zeigt den Vorgang in einem einfachen Termschema aus Grundzustand und angeregtem Zustand.

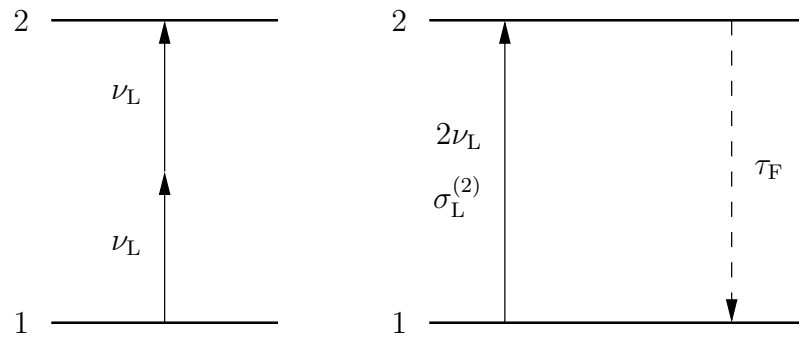


Abbildung 4.2: Einfaches Termschema zur Zweiphotonenabsorption. Durch zwei Laserphotonen $h\nu_L$ kann die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand überwunden werden (links). Dem Übergang wird ein Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_L^{(2)}$ zugeordnet (rechts).

Die Zweiphotonenabsorption ist ein nichtlinearer Prozeß. Die Pumpimpulstransmission nimmt mit steigender Anregungsintensität ab gemäß der Relation [She84, Sut96]

$$\frac{\partial I_L}{\partial z} = -\alpha_L^{(2)} I_L^2 \quad (4.23)$$

oder

$$T_L = \frac{1}{1 + \alpha_L^{(2)} I_L l} \quad (4.24)$$

mit dem Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten $\alpha_L^{(2)}$, der eingestrahnten Intensität I_L und der Kristalllänge l (Ausbreitung des Lichts in z -Richtung). Der Zweiphotonenabsorptionskoeffizient hängt mit dem Wirkungsquerschnitt $\sigma_L^{(2)}$, der dem Übergang

zugeordnet wird, wie folgt zusammen

$$\sigma_L^{(2)} = \frac{h\nu_L}{N} \alpha_L^{(2)} \quad (4.25)$$

wobei N die Teilchenanzahldichte der zwei Photonen-absorbierenden Spezies ist.

In LiF:F_2^- -Kristallen finden sich andere Farbzentren, die nicht bei der Anregungswellenlänge der F_2^- -Zentren absorbieren, jedoch bei der halben Wellenlänge. Für diese Zentren tritt dementsprechend bei hoher Pumpenergiedichte Zweiphotonenabsorption auf; deshalb muß dieser Prozeß miteinbezogen werden, will man das nichtlineare Transmissionsverhalten des Kristalls verstehen.

4.5

Fluoreszenzspektroskopie

Die angeregten Farbzentren relaxieren in den elektronischen Grundzustand zum Teil strahlend unter Aussendung eines Photons, zum Teil nichtstrahlend durch innere Konversion oder durch Degradationsprozesse (Zerstörung des Zentrums, siehe Abschnitt 4.2.1). Innere Konversion bedeutet die Abgabe der Anregungsenergie in Gitterschwingungen, welche schließlich thermalisieren.

Der Anteil der strahlenden Relaxation wird durch die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F charakterisiert, die Zeitkonstante des Übergangs mit Fluoreszenzlebensdauer τ_F bezeichnet.

4.5.1

Fluoreszenzquantenausbeute und -verteilung

Das Verhältnis

$$\phi_F = \frac{\text{Zahl der emittierten Photonen}}{\text{Zahl der absorbierten Photonen}}$$

definiert die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F . Genauer muß zwischen der externen und intrinsischen Quantenausbeute unterschieden werden [For51, PeL87]. Während die intrinsische Quantenausbeute die Photonen zählt, die im Inneren des Kristalls pro infinitesimalem Volumenelement entstehen, ist die externe Fluoreszenzquantenausbeute die Größe, die direkt gemessen werden kann; sie gibt die Zahl der Photonen an, die den Kristall verlassen, und beinhaltet damit Reabsorption, Reemission und Reflexion (an den Grenzflächen) [PeL87].

Um das breite Spektrum des Fluoreszenzlichts aufzunehmen, wird der Farbzentrenkristall im Absorptionsband der F_2^- -Zentren mit einer Dauerlichtquelle angeregt und das emittierte Licht spektral aufgelöst vermessen. Die spektrale Dichte der Quantenausbeute nennt man Fluoreszenzquantenverteilung $E_F(\lambda)$. Sie wird aus dem registrierten Fluoreszenzsignal $S_F(\lambda)$ gewonnen [PeL87]. Das Integral über die Fluoreszenzquantenverteilung ergibt die Fluoreszenzquantenausbeute

$$\phi_F = \int E_F(\lambda) d\lambda \quad (4.26)$$

Das emittierte Licht wird in alle Raumrichtungen (Raumwinkel $\Omega = 4\pi$) abgestrahlt. Nur ein Anteil des gesamten Lichts wird detektiert. Zur Absolutkalibrierung wird eine Referenzsubstanz mit bekannter Fluoreszenzquantenausbeute $\phi_{F,R}$ benutzt (IR26 siehe Abschnitt A.2). Dann ist

$$\frac{\phi_F}{\phi_{F,R}} = \frac{\int_{\text{em}} E_F(\lambda) d\lambda}{\int_{\text{em}} E_{F,R}(\lambda) d\lambda} \quad (4.27)$$

Die gewonnenen Daten werden nach den in [PeL87, HPP99] wiedergegebenen Methoden mit Hilfe von Computerprogrammen ausgewertet.

4.5.2

Fluoreszenzpolarisation

Die Fluoreszenz des F_2^- -Kristalls zeigt eine polarisationsabhängige Dynamik, wenn man die Farbzentren mit linear polarisiertem Licht anregt und die Emission polarisationsabhängig detektiert.

Die Orientierungen der elektrischen Dipolmomente des absorbierenden Übergangs ($1 \rightarrow 2$) sind im Kristall isotrop verteilt (siehe Abschnitt 7.1). Wegen des linear polarisierten Lichts absorbieren die Dipolmomente winkelabhängig mit $\sigma_{\text{abs}}(\theta) = 3\sigma_{\text{abs},0} \cos^2 \theta$, wobei θ der Winkel zwischen der Polarisationsrichtung des Lichts und der Orientierung des Übergangsdipolmoments ist. Die Emission durch das Dipolmoment des Übergangs ($2 \rightarrow 1$) erfolgt polarisiert, so daß das Fluoreszenzsignal nach einem Polarisator ebenfalls richtungsabhängig ist [Feo61].

Zur Messung der Fluoreszenzpolarisation wird ein Polarisator im Fluoreszenzpfad einmal parallel (Fluoreszenzsignal S_{\parallel}) und einmal senkrecht (S_{\perp}) zur Polarisationsrichtung im Anregungspfad eingesetzt. Der Grad der Fluoreszenzpolarisation ist definiert durch [Lak83, Dor66]:

$$P_F(\lambda) = \frac{S_{\parallel}(\lambda) - S_{\perp}(\lambda)}{S_{\parallel}(\lambda) + S_{\perp}(\lambda)} \quad (4.28)$$

Der Fluoreszenzpolarisationsgrad P_F hängt davon ab, wie das Übergangsdipolmoment für Absorption ($1 \rightarrow 2$) zu dem für Emission ($2 \rightarrow 1$) orientiert ist und welche Reorientierung die Emissionsübergangsdipole innerhalb der Fluoreszenzlebensdauer τ_F erfahren.

Mit $P_F = 0$ hat man eine schnelle Reorientierung des Emissionsdipolmoments innerhalb von τ_F , bei ursprünglich isotroper Verteilung und gleicher Lage des Absorptions- und Emissionsdipolmoments erhält man für eine unendlich lange Reorientierungszeit $\tau_{\text{or}} \rightarrow \infty$ den maximalen Wert von $P_{F,\text{max}} = 0,5$ [Lak83, Dor66]. Die Reorientierungszeit ist gegeben durch [WeP95]:

$$\tau_{\text{or}} = \frac{\frac{1}{P_{F,\text{max}}} - \frac{1}{3}}{1 - \frac{P_F}{P_{F,\text{max}}}} \cdot P_F \tau_F \quad (4.29)$$

Das Fluoreszenzsignal ist unabhängig von der Reorientierung der Farbzentren für den „magischen Winkel“ $\theta_m = \arctan(\sqrt{2}) = 54,7^\circ$ [Dor66, CMV75]. Ist der Polarisator im Detektionszweig unter magischem Winkel zur Orientierung des Anregungslichts eingebracht, kann man die Fluoreszenzquantenausbeute polarisationsunabhängig messen [Lak83].

4.5.3

Fluoreszenzlebensdauer

Die Fluoreszenzlebensdauer τ_F kennzeichnet das zeitliche Verhalten der Lichtemission. Die Farbzentren werden mit Lichtpulsen sehr kurzer Dauer angeregt (Pikosekunden oder Femtosekunden), kürzer als das zu erwartende zeitliche Abklingen der Fluoreszenzintensität. Die exponentiell abnehmende Relaxation wird aufgenommen. Man erwartet einen Abfall auf $\frac{1}{e}$ des Signals im Nanosekundenbereich.

Gibt es für die Rückkehr des angeregten Zentrums in den elektronischen Grundzustand keinen anderen Kanal (vergleichbar der Triplettbildung und Phosphoreszenz in einem Farbstoffmolekül), so ist die Fluoreszenzlebensdauer gleich der Grundzustandsabsorptionserholzeit $\tau_{\text{abs}}^{(\text{GZ})} = \tau_F$.

4.6

Strahlende Lebensdauer

Die strahlende Lebensdauer bezeichnet die fiktive Lebensdauer eines angeregten Zustands, falls dieser allein durch strahlende Emission deaktiviert werden könnte. Die Größe ist in einem exponentiell abklingenden System experimentell zugänglich durch Messung der Fluoreszenzlebensdauer τ_F und der Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F . Es ist

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{\tau_F}{\phi_F} \quad (4.30)$$

Wie schon in Abschnitt 4.2.2 mit den Gleichungen (4.11) bis (4.13a) gezeigt, ist die strahlende Lebensdauer τ_{rad} durch den Einstein A Koeffizienten definiert. Über die Relation zwischen Einstein A und B Koeffizienten sowie den Zusammenhang des Einstein B Koeffizienten mit dem Absorptionsintegral ist die strahlende Lebensdauer zugänglich [KnS89, PWM71, DBP90, BZF97, Sil96, Gel91]. In passender Umformung ergibt sich die Strickler-Berg-Formel [StB62, BiD63]:

$$\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = \frac{8\pi c_0 n_F^3}{n_{\text{abs}}} \frac{\int_{\text{em}} E_F(\lambda) d\lambda}{\int_{\text{em}} E_F(\lambda) \lambda^3 d\lambda} \int_{\text{abs}} \frac{\sigma_{\text{abs}}(\lambda)}{\lambda} d\lambda \quad (4.31)$$

mit den mittleren Brechungsindizes des Emissions- n_F und Absorptionsgebiets n_{abs} (in Fall der LiF:F₂⁻-Kristalle kann $n_F = n_{\text{abs}}$ verwendet werden). \int_{abs} und \int_{em} bedeuten die Integration über den gesamten Wellenlängenbereich, der vom betrachteten

Absorptions- respektive Emissionsband abgedeckt wird. Die Brechungsindizes n_{abs} und n_{F} ergeben sich exakt aus

$$n_{\text{abs}} = \frac{\int_{\text{abs}} n(\lambda) \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda}{\int_{\text{abs}} \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda} \quad \text{und} \quad n_{\text{F}} = \frac{\int_{\text{em}} n(\lambda) E_{\text{F}}(\lambda) d\lambda}{\int_{\text{em}} E_{\text{F}}(\lambda) d\lambda} \quad (4.32)$$

4.7

Stimuliertes Emissionsspektrum

Das Einsteinsche Äquivalenzprinzip besagt, daß für einen Übergang zwischen zwei Zuständen (bei gleicher Entartung) der Absorptionswirkungsquerschnitt gleich dem stimulierten Emissionswirkungsquerschnitt ist [KnS89, Dem95], wie in Gleichung (4.10) ausgedrückt. Bei verbreiterten Bändern gilt dies für die Absorptions- und Emissionsintegrale, mit Korrekturen wegen der Wellenlängenverschiebung zwischen Absorption und Emission (Stokes-Shift).

Durch Anwendung dieser Äquivalenz läßt sich für den $D_0 \rightarrow D_1$ -Übergang der F_2^- -Farbzentren das stimulierte Emissionswirkungsquerschnittsspektrum $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$ aus dem zugehörigen Absorptionswirkungsquerschnittsspektrum $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ und der spektralen Verteilung der Fluoreszenz $E_{\text{F}}(\lambda)$ errechnen [DBP90, PWM71]

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{\lambda^4 n_{\text{F}}}{n_{\text{abs}}} \frac{E_{\text{F}}(\lambda)}{\int_{\text{em}} E_{\text{F}}(\lambda') \lambda'^3 d\lambda'} \int_{\text{abs}} \frac{\sigma_{\text{abs}}(\lambda')}{\lambda'} d\lambda' \quad (4.33)$$

Dazu setzt man den Ausdruck für die strahlende Lebensdauer τ_{rad} (Strickler-Berg-Formel (4.31)) in die Relation

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{\lambda^4}{8\pi n_{\text{F}}^2 c_0 \tau_{\text{rad}}} \frac{E_{\text{F}}(\lambda)}{\int_{\text{em}} E_{\text{F}}(\lambda') d\lambda'} = \frac{\lambda^4}{8\pi n_{\text{F}}^2 c_0 \tau_{\text{F}}} E_{\text{F}}(\lambda) \quad (4.34)$$

ein, die die Bestimmung des stimulierten Emissionswirkungsquerschnitts aus Fluoreszenzlebensdauer und -quantenverteilung erlaubt [DBP90, Sil96, Gel91, BZF97]; Gleichung (4.34) ergibt sich aus den Gleichungen (4.9) bis (4.13a).

4.8

Excited-State-Absorption und Weißlichtverstärkung

Die Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen stark vereinfachte Termschemata, die die Energieniveaus der F_2^- -Farbzentren nicht vollständig wiedergeben. Analog zu organischen Farbstoffmolekülen sind höhere angeregte Zustände vorhanden. In den nichtlinearen Experimenten, in denen durch hohe Anregungsenergiedichten der Grundzustand entvölkert und angeregte Zustände bevölkert werden, spielt auch die Excited-State-Absorption eine zunehmende Rolle. Ein einfaches Modell zeigt Abbildung 4.3.

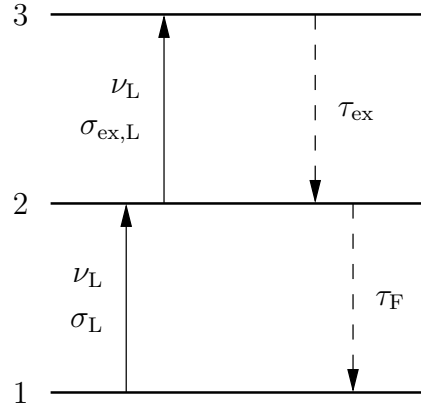


Abbildung 4.3: Prinzip der Excited-State-Absorption, erklärt an einem einfachen Termschema, siehe Text

Die Farbzentren werden durch intensive Laserpulse vom Grundzustand 1 in den ersten angeregten Zustand 2 angehoben. Ist die Intensität eines Pulses hoch genug, oder erfolgt innerhalb der Fluoreszenzlebensdauer τ_F ein Abtastpuls, so kann eine weitere Anregung in ein höheres Niveau 3 folgen, mit dem Excited-State-Absorptionswirkungsquerschnitt σ_{ex} (für einen intensiven Laserpuls mit $\sigma_{ex,L}$ bezeichnet). Dieser Zustand relaxiert normalerweise sehr schnell mit einer Zeitkonstante τ_{ex} .

Die sättigbare Absorption unterliegt in diesem Fall einem zusätzlichen Einfluß: Ist die Absorptionsstärke des angeregten Zustands kleiner als die des Grundzustands $\sigma_{ex,L} < \sigma_L$, dann wächst die Energietransmission T_E durch den Kristall bei steigender Anregungsenergiedichte. $\sigma_{ex,L}$ begrenzt jedoch die maximal erreichbare Transmission. Ist hingegen $\sigma_{ex,L} > \sigma_L$, fällt die Transmission bei größer werdenden Intensitäten, man spricht von einem invers sättigbaren Absorber [GiH67]. Der Einfluß und das Zusammenspiel der Parameter wird später (Abschnitt 7.1) bei den Ergebnissen erläutert.

Einen direkten Zugang zum Spektrum $\sigma_{ex}(\lambda)$ des Excited-State-Absorptionswirkungsquerschnitts erhält man durch ein Pump-Abtast-Experiment, bei dem das zu untersuchende System durch einen intensiven Anregungspuls präpariert wird und anschließend mit einem zeitverzögerten Abtastlichtkontinuum (Weißlicht über breiten Spektralbereich) untersucht wird. Man kann damit Transmissionsspektren des angeregten Zustands unmittelbar messen [PBL93].

Im Fluoreszenzbereich des LiF:F_2^- -Farbzentrenkristalls wird das abtastende Weißlichtkontinuum in der Intensität verstärkt. Das Spektrum der Verstärkung $G(\lambda)$ ist definiert durch

$$G(\lambda) = \frac{\int_0^\infty I_{pr}(\lambda, r, l) r dr}{\int_0^\infty I_{pr}(\lambda, r, 0) r dr} = \frac{S_{pr,aus}(\lambda)}{S_{pr,ein}(\lambda)} \quad (4.35)$$

wobei l die Kristalllänge ist, $S_{pr,aus}(\lambda)$ das gemessene Signalspektrum nach und $S_{pr,ein}(\lambda)$ das Weißlichtspektrum vor dem Kristall bezeichnet. Durch die Messung von $G(\lambda)$ kann durch noch zu beschreibende Methoden auf $\sigma_{ex}(\lambda)$ im Emissionsgebiet geschlossen werden.

Der maßgebliche Parameter, der angibt, ob $G(\lambda) > 1$ ist, ist der effektive stimulierte Emissionswirkungsquerschnitt

$$\sigma_{\text{em,eff}}(\lambda) = \sigma_{\text{em}}(\lambda) - \sigma_{\text{ex}}(\lambda) \quad (4.36)$$

Er spiegelt die Tatsache wieder, daß zwei konkurrierende Prozesse für Lichtverstärkung und Lasertätigkeit entscheidend sind. Nach der Anregung mit intensiven Laserpulsen (Pumpen) kann ein Photon ein angeregtes Farbzentrum zur stimulierten Emission bringen, oder das Photon wird durch Excited-State-Absorption eines angeregten Zentrums absorbiert. Nur für $\sigma_{\text{em,eff}}(\lambda) > 0$ ist $G(\lambda) > 1$.

5

Meßaufbauten

Dieses Kapitel gibt alle Experimente und Techniken schematisch und prinzipiell wieder, die zur Untersuchung und Charakterisierung des LiF:F_2^- -Kristalls dienen. Einen detaillierten Einblick und weiterführende Literaturhinweise findet man in den Anhängen A ab Seite 81 und B ab Seite 87.

5.1

Untersuchte Kristalle

Um die spektroskopischen Eigenschaften von F_2^- -Farbzentren in Lithiumfluorid zu ermitteln, standen mehrere Kristalle zur Auswahl; sie sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Die Kristalle (K1) – (K6) wurden von Prof. Taiju Tsuboi¹ zur Verfügung gestellt. Die Bezeichnung von einigen der Kristalle in der Tabelle ergibt sich aus der Bedeutung für die spektroskopische Untersuchung (siehe folgendes Kapitel).

Nummer	Bezeichnung	Dimensionen [mm]	Anmerkung/Aussehen
(K1)	LiF:F_2^-	$50 \times 30 \times 8,2$	Laserkristall, Brewsterflächen
(K2)		$54,9 \times 8 \times 8$	Q-Switch-Kristall mit Schäden
(K3)		17,3	Bezeichnung: <i>No1</i> , oberes Ende abgerundet im Viertelkreis
(K4)		19,9	Quader, Stufenversetzte, unregelmäßige Oberflächen
(K5)		57	aus runder Scheibe geschnitten, oben Halbkreis
(K6)	$\text{LiF:F}_2\text{F}_3^+$	$40 \times 20 \times 8$	Laserkristall, Brewsterflächen
(K7)	LiF	$20 \times 20 \times 1$	Lithiumfluoridfenster ohne Farbzentren, sehr dünn

Tabelle 5.1: Verfügbare und untersuchte Lithiumfluoridkristalle. Als Dimensionen sind entweder dreidimensionale Abmessungen oder die größte Kristalllänge angegeben.

Die Kristalle (K1) und (K6) sind Laserkristalle, deren kleinste Flächen im Brewsterwinkel abgeschragt sind. Mit (K1) wurde von Prof. Tsuboi Lasertätigkeit für

¹Faculty of Engineering, Kyoto Sangyo University, Kamigamo, Kita-ku, Kyoto 603-8555, Japan

F_2^- -Farbzentren erzielt [Tsu99, Tsu00], (K6) war als aktives Medium eines F_2 -Farbzentrenlasers im Einsatz. Die Kristalle wurden hergestellt und gekauft von *General Physics Institute Company, Moskau*. Die Farbzentren sind durch Gammabestrahlung bei Raumtemperatur erzeugt worden (Firmenangabe). Die homogene Kolorierung von (K1) über den ganzen Kristall wurde durch Absorptionsmessungen an mehreren Stellen überprüft. Von den Kristallen (K1) bis (K5) war vorab bekannt, daß sie eine nicht-verschwindende F_2^- -Zentrenkonzentration aufweisen. Abbildung 5.1 zeigt Photos der Kristalle (K1), (K3), (K5) und (K6).

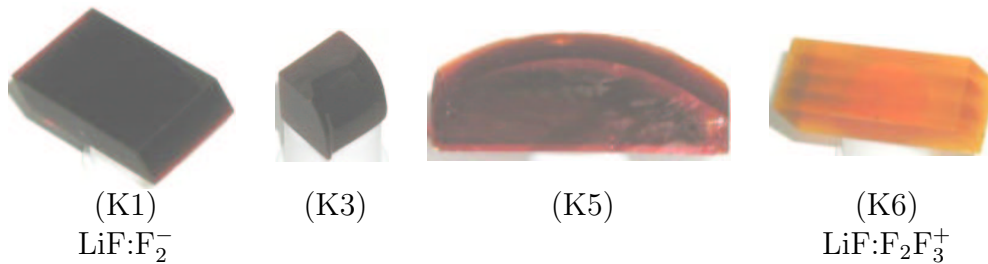


Abbildung 5.1: Photos von untersuchten LiF-Farbzentrenkristallen

In Kapitel 6 wird gezeigt, daß Kristall (K1) LiF:F₂⁻ der geeignetste Kandidat der F_2^- -Farbzentrenspektroskopie ist. Daher wird dieser Kristall in vielen Experimentbeschreibungen der folgenden Abschnitte hervorgehoben.

5.2

Absorptionsmessung

Für optische Dichten $A < 3$ bei Kristalldicken $l \leq 8$ mm (nach Gleichung (6.1) sind das Transmissionen $T > 0,001$) wurde die Kristalltransmission mit einem kommerziellen Spektralphotometer *Beckman ACTA M IV* gemessen. Damit waren Absorptionskoeffizienten von $\alpha < 9$ cm⁻¹ über einen Wellenlängenbereich von 630 nm bis 3,7 μ m (obere Meßgrenze des Spektralphotometers) zugänglich.

Ein Teil des Kristalls (K1) wurde abgespalten und zu verschiedenen Dicken herunterpoliert (1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,13 mm und 82 μ m), um im Bereich starker Absorption messen zu können. Diese Kristallfragmente waren kleiner als der Strahlquerschnitt des Spektralphotometers. Deshalb wurde ein Transmissionsmeßplatz aufgebaut, dessen Anordnung in Abbildung 5.2 gezeigt wird.

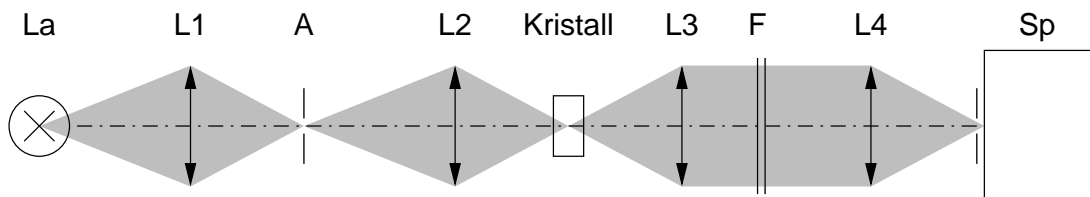


Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau der Transmissionsmessung.
La Halogenwolframlampe, L1–L4 Sammellinsen, A Spalt, F Neutralglasfilter, Sp Gitterspektrograph mit Diodenarray.

Der linke Teil der Abbildung 5.2 zeigt die Realisierung einer brauchbaren Lichtquelle, mit deren Lichtstrahl die Probe (der Kristall) durchstrahlt wird. Das transmittierte Licht wird gesammelt und mit Hilfe eines Spektrographen ausgewertet. Eine genaue Erklärung der Komponenten steht in Abschnitt B.3.1. Mit diesem Meßplatz wurden die Absorptionsspektren von 330 nm bis 630 nm gewonnen.

5.3

Sättigbare Absorption

Das Ausbleichen der F_2^- -Farbzentren in Lithiumfluorid unter Anregung im Absorptionsgebiet der Zentren wurde mittels der in Abbildung 5.3 schematisch dargestellten Anlage gemessen (experimentelle Details in Abschnitt B.3.2 mit Abbildung B.3).

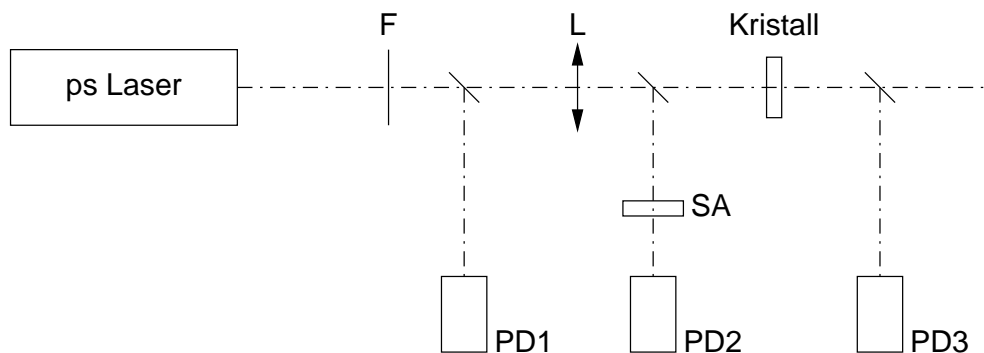


Abbildung 5.3: Schematischer Aufbau zur sättigbaren Absorption. ps Laser Pikosekunden-Neodymglasslaser, F Neutralglasfilter, L Sammellinse, SA sättigbarer Absorber zur Messung der Energiedichte, PD1–PD3 Photodioden.

Die Pikosekundenpulse eines Neodym-Glaslasers mit einer Wellenlänge von $\lambda_L = 1054$ nm und einer Pulsdauer von $\Delta t_L = 6$ ps (siehe Abschnitt B.1.1 oder [ScP90]) werden durch Filter und eine Sammellinse in der Anregungsintensität variiert. Mit den Photodioden PD3 und PD1 wird die nichtlineare Energietransmission durch die Kristalle gemessen. Das Verfahren zur Bestimmung der eingestrahnten Energiedichte mit Hilfe des sättigbaren Absorbers IR26 in Dichlorethan erklärt Abschnitt A.3.

5.4

Fluoreszenzspektrum

Zur Bestimmung der Parameter Fluoreszenzquantenverteilung, Quantenausbeute, Polarisationsgrad sowie des stimulierten Emissionsspektrums wurde die Emission der Kristalle unter Dauerlichtanregung aufgenommen und das so gewonnene Fluoreszenzsignal durch ein Computerprogramm ausgewertet.

Die benutzte Meßanordnung ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Die Abbildung B.4 und die Ergänzungen in Abschnitt B.3.3 erklären alle Einzelheiten des Experiments. Das Eigenbau-Fluorimeter besteht aus zwei Teilen: (a) Dem Anregungsweig, in dem

linear polarisiertes Licht im Wellenlängenbereich der Absorption der untersuchten Substanz auf die Probe gelenkt wird, und (b) dem Detektionsweg, der das emittierte Licht sammelt und spektral aufgelöst mit definierter Polarisationsrichtung aufzeichnet.

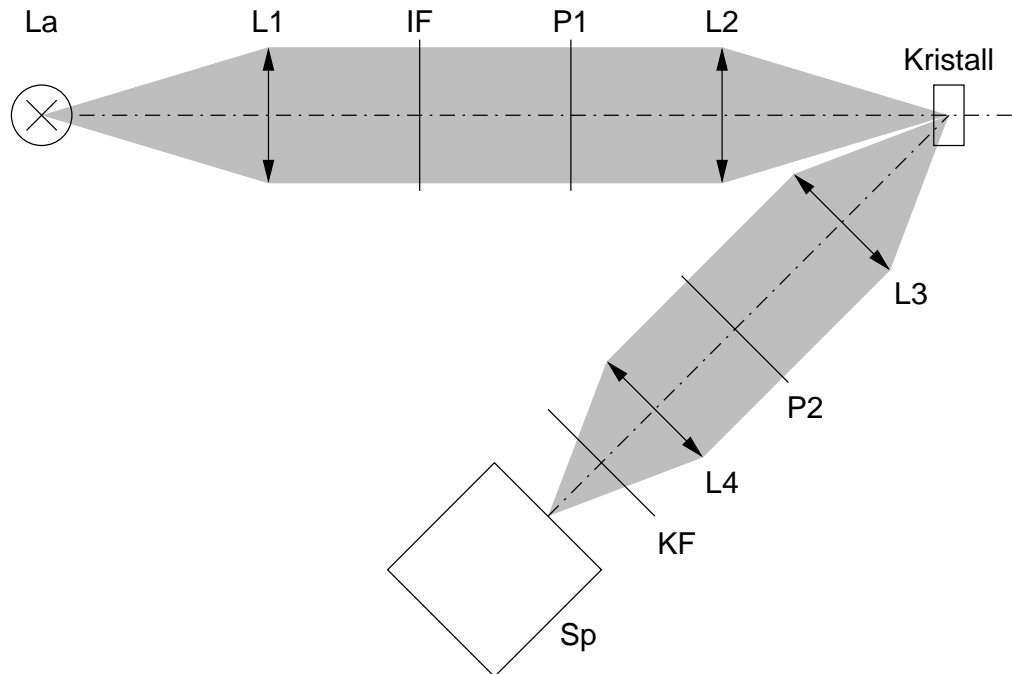


Abbildung 5.4: Schematischer Aufbau des Fluorimeters zur Messung des Emissionsspektrums des Kristalls (K1) LiF:F_2^- . La Halogenwolframlampe, L1–L4 Sammellinsen, P1/2 Polarisatoren, IF Interferenzfilter, KF Kantenfilter mit langwelliger Transmission, Sp Gitterspektrograph mit Diodenarray.

Zur Anregung der F_2^- -Farbzentren wurde Licht um 934 nm aus dem Spektrum einer Halogenglühlampe selektiert und durch zwei Linsen auf die Probe fokussiert. Das entstehende Fluoreszenzlicht wird in rückwärtiger Richtung unter spitzem Winkel aufgefangen und mit einem Gitterspektrographen registriert. Die Stellung der beiden Polarisatoren ermöglicht eine Messung der Fluoreszenzpolarisation.

Die Fortran-Programme `qp1*.for` (Prof. Penzkofer) werden zum quantitativen Auswerten der gewonnen Spektren benutzt. Als Eingabe benötigen sie unter anderem

- Planck-Verteilung für die Farbtemperatur der Eichlampe,
- Weißlichtspektrum der Eichlampe, aufgenommen mit dem Fluorimeter
⇒ spektrale Charakteristik und Empfindlichkeit der Meßapparatur,
- Absorptionsspektrum,
- spektrale Grenzen des absorbierenden Übergangs,
- Brechungsindexspektrum für Lösungsmittel/Küvetten Glas oder Wirtsmaterial,
- Fluoreszenzsignal,

sowie die bekannte Fluoreszenzquantenausbeute und ein Eichintegral einer Referenzsubstanz, in diesem Fall der Infrarotfarbstoff IR26 in Dichlorethan (siehe Anhang A).

In einem zweistufigen Ablauf wird zuerst das Fluoreszenzsignal von IR26 aufgenommen, aus dem das Programm `qp1_eich.for` das Eichintegral berechnet. Das wird zusammen mit den anschließend aufgezeichneten Fluoreszenzspektrum der Kristalle als Eingabe für ein modifiziertes `qp1_c.for`-Programm verwendet, das die gesuchte Quantenausbeute der F_2^- -Farbzentren liefert.

5.5

Fluoreszenzlebensdauer

Die Fluoreszenzlebensdauer der Farbzentren, die in der Größenordnung einiger 10 ns vermutet wird, kann aus dem Abklingen der Fluoreszenz direkt abgelesen werden. Dazu muß das emittierte Licht mit einem schnellen Detektor zeitlich aufgelöst aufgenommen werden. Die Anregung der Fluoreszenz erfolgt mit einem Femtosekundenlasersystem bei 960 nm, wie die Abbildungen 5.5 und B.5 (Abschnitt B.3.4) zeigen.

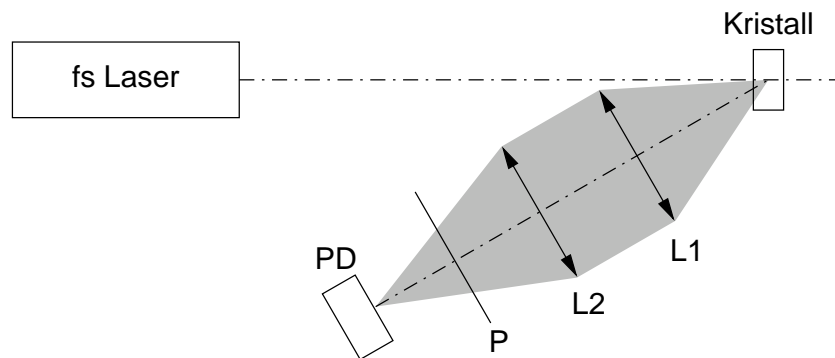


Abbildung 5.5: Schematischer Aufbau der Fluoreszenzlebensdauer-messung am Kristall (K1) LiF:F_2^- . fs Laser Femtosekundenlasersystem mit OPA, L1/2 Sammellinsen, P Polarisator, PD schnelle Photodiode, angeschlossen an schnellem Oszilloskop. Anregungslaser schwarz strich-punktiert, gesammeltes Fluoreszenzlicht grau schattiert.

Das Fluoreszenzsignal wird in Rückwärtsrichtung gesammelt und auf eine schnelle Germanium-Photodiode abgebildet. Diese gibt ihr Signal an ein schnelles Digitaloszilloskop aus. Ein Polarisator im Detektionsweg erlaubt eine Untersuchung der Reorientierungsdynamik der Farbzentren (siehe auch Fluoreszenzpolarisationsgrad).

5.6

Weißlichtverstärkung

Die Weißlichtverstärkungsmessung ist eine Anregungs-Abtast-Methode (englisch: Pump-Probe), mit deren Hilfe die Excited-State-Absorption im Fluoreszenzbereich und damit der effektive, stimulierte Emissionswirkungsquerschnitt ermittelt wird. Nachdem der Kristall durch einen kurzen, intensiven Lichtpuls angeregt (gepumpt)

wurde, wird der Zustand der Farbzentren durch einen zeitlich verzögerten Abtastpuls ausgelesen. Eine Prinzipskizze sieht man in Abbildung 5.6.

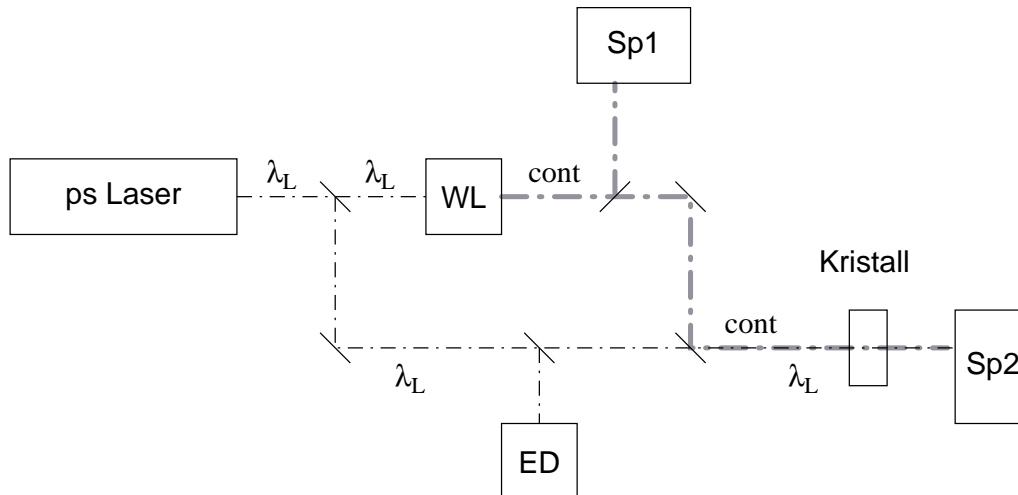


Abbildung 5.6: Schematischer Aufbau der Weißlichtverstärkungsmessung am Kristall (K1) LiF:F_2^- . ps Laser Pikosekunden-Neodymglaslaser, ED Energiedichtemessung, WL Weißlichterzeugung und Delay, Sp1/2 Gitterspektrographen mit Diodenarrays. Laserwellenlänge $-\lambda_L-$ schwarz strich-punktiert, Weißlichtkontinuum $-\text{cont}-$ grau dick strich-punktiert eingezeichnet.

Ein Puls eines Pikosekundenlasers wird aufgespalten. Ein Teil dient dazu, den Kristall optisch anzuregen; die eingestrahlte Energiedichte wird mitgemessen. Mit der zweiten Hälfte des Laserpulses wird ein Pikosekundenweißlichtkontinuum erzeugt, das zeitlich verzögert zum Anregungspuls auf den Kristall trifft. Die Veränderung des Weißlichtspektrums erlaubt den Rückschluß auf die gesuchten spektroskopischen Parameter. Sie wird durch die beiden Spektrographen registriert; der erste zeichnet das erzeugte Weißlicht auf, der zweite das davon durch den Kristall transmittierte.

Da der untersuchte Kristall (K1) Lasertätigkeit zeigte (siehe Bemerkung in Abschnitt 5.1) rechnet man mit einer Verstärkung des Weißlichtkontinuums im Fluoreszenzbereich des Kristalls.

Der Aufbau und die Details des Experiments sind in Abschnitt B.3.5 und Abbildung B.6 wiedergegeben.

6

Resultate

Nachdem in den vorhergehenden Kapiteln die spektroskopischen Charakterisierungsmethoden und die experimentellen Verfahren vorgestellt wurden, sind die gemessenen Daten und die daraus gewonnenen Resultate Gegenstand der folgenden Teile dieser Arbeit. Sofern eine weitere Auswertung durch den Vergleich mit numerischen Simulationen oder den Angleich an gerechnete Kurven erfolgte, sind die daraus erhaltenen Ergebnisse erst im Folgekapitel 7 zu finden.

6.1

Absorptionsspektren

In Abschnitt 5.1 wurden die vorhandenen Lithiumfluoridkristalle aufgezählt. Wie dort berichtet, wurde aus den Kristallen (K1) – (K5) der geeignetste Kandidat für die Spektroskopie an den F_2^- -Farbzentren gesucht; alle diese Kristalle beinhalten die zu untersuchende Spezies. Mit Hilfe linearer Absorptionsmessungen (siehe 5.2) wurde die relative Stärke des Absorptionsbands um 960 nm untersucht und der Absorptionskoeffizient (siehe 4.1) bestimmt.

Die Kristalle (K6) und (K7) wurden erst später zu Vergleichsmessungen hinzugezogen; das reine Lithiumfluoridfenster beinhaltet naturgemäß keine Farbzentren, von Kristall (K6) war aus einer früheren Absorptionsmessung bekannt, daß er eine verschwindende F_2^- -Teilchendichte hat.

6.1.1

Untersuchte Kristalle

Vorab wurde der Kristall (K2), der als Q-Switch in einem Neodym:YAG-Laser eingesetzt worden war, aufgrund einer Vielzahl von optischen Schäden im Inneren und mechanischen an den Oberflächen von den Untersuchungen ausgeschlossen.

Die Spektren der optischen Dichte $A(\lambda)$ der Kristalle (K1), (K3), (K4) und (K5) im Wellenlängenbereich von 600 nm – 1400 nm sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Die optische Dichte A ergibt sich direkt aus der gemessenen Transmission T . Im Gegensatz zum Absorptionskoeffizienten α beinhaltet sie noch die Länge l des Kristalls. Der Zusammenhang mit Transmission und Absorptionskoeffizient ist

$$A(\lambda) = -\log(T(\lambda)) = -\frac{\ln(T(\lambda))}{\ln 10} = \frac{\alpha(\lambda) l}{\ln 10} \quad (6.1)$$

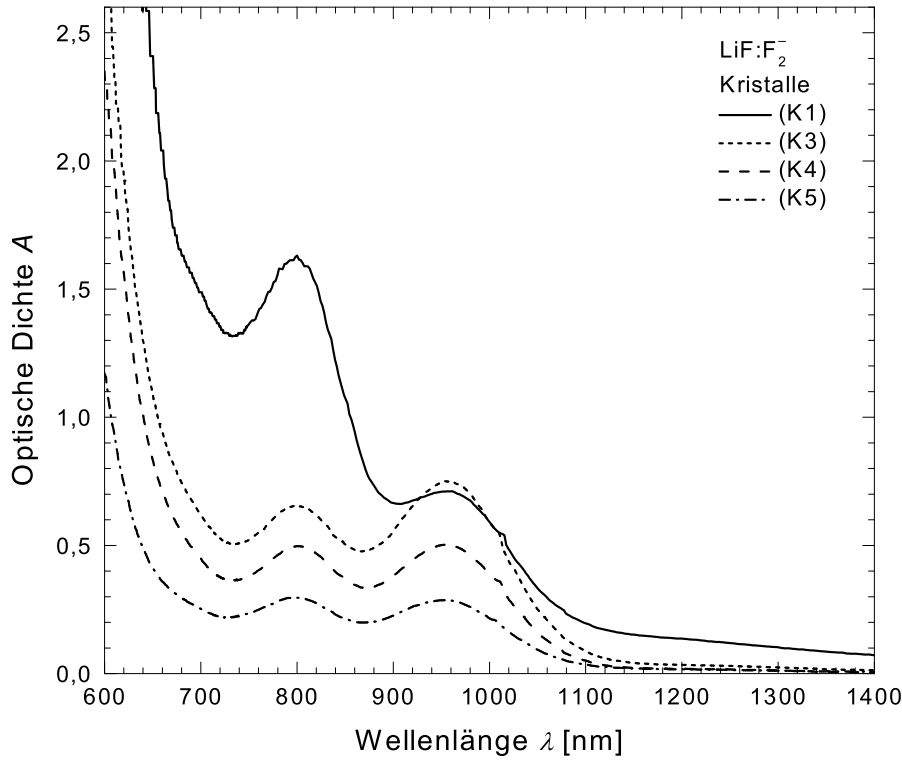


Abbildung 6.1: Spektren der optischen Dichte $A(\lambda)$ der Kristalle (K1) mit $l_{(K1)} = 8,2$ mm, (K3) mit $l_{(K3)} = 17,3$ mm, (K4) mit $l_{(K4)} = 19,9$ mm und (K5) mit $l_{(K5)} = 57$ mm, im Bereich von 600 nm – 1400 nm

Die durchgezogene Kurve aus Abbildung 6.1 ist dem Kristall (K1) zuzuordnen. Die optische Dichte im Absorptionsband der F_2^- -Zentren ist für diesen Kristall zusammen mit der des Kristalls (K3) am höchsten. Aufgrund der kürzeren durchstrahlten Länge $l_{(K1)} < l_{(K3)}$ ist dann der Absorptionskoeffizient (und damit die Teilchendichte) größer.

Wie die anderen Kristalle zeigen, ist die relative Konzentration der Einzelfarbzentren zueinander durch den Herstellungsprozeß in Grenzen beeinflussbar. So ist bei allen anderen $C_{F_2^-} \gtrsim C_{F_3^-}$.

6.1.2

Identifizierte Farbzentren im Kristall (K1) $LiF:F_2^-$

Das Absorptionskoeffizientenspektrum $\alpha(\lambda)$ für den Kristall (K1) gewinnt man aus den Meßdaten mit den in Abschnitt 4.1 angegebenen Gleichungen, mit einem Brechungsindex $n = 1,39$ [BaM94]. Abbildung 6.2 gibt den gesamten Wellenlängenbereich vom Ultravioletten (330 nm) bis zum Infraroten (3700 nm) wieder, der mit den in Abschnitt 5.2 beschriebenen Verfahren zugänglich war.

Die logarithmisch aufgetragenen Werte des Absorptionskoeffizienten reichen von 330 cm^{-1} bis etwa $0,03\text{ cm}^{-1}$. Die anhand der Lage der Absorptionspeaks erkannten Farbzentren in diesem Kristall sind in den Abbildungen bezeichnet (siehe Abschnitte 3.2 und 2.1).

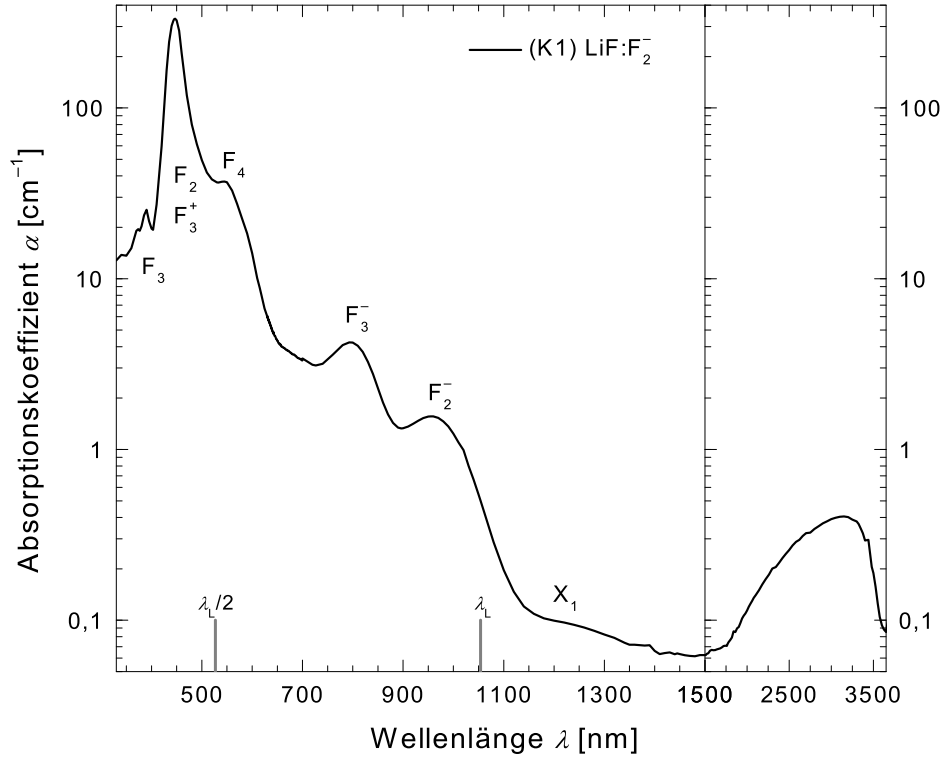


Abbildung 6.2: Logarithmisches Spektrum des Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ für den Kristall (K1) LiF:F₂⁻ über den gesamten gemessenen Wellenlängenbereich von 330 nm – 3700 nm. Identifizierte Farbzentren sind markiert. Graue senkrechte Linien markieren Wellenlänge und halbe Wellenlänge des Pikosekundenlasers, der zur sättigbaren Absorptionsmessung benutzt wird.

Abbildung 6.3 zeigt im Detail die Region der höchsten Absorptionskoeffizienten. Bei 390 nm kann man das R₂ Band der F₃-Zentren in (K1) auflösen, das M Band [NaW67, Nah67], gebildet aus den überlappenden Absorptionen von F₃⁺ und F₂, ist um 445 nm zentriert (Lage der separierten Absorptionsbanden: F₃⁺ bei 448 nm und F₂ bei 445 nm [BaM94, TeT97, BDM00]). Im abfallenden Teil können auch die beiden Bänder der F₄-Farbzentren [KaO69, EvS71, TeT97, BMT01, SYT94], N₁ (520 nm, kubische Symmetrie C_{2h}) und N₂ (550 nm, tetragonale Symmetrie T_d), nicht voneinander getrennt werden.

In den Referenzen [GDS90, HuJ79, KrV95] wird von Lithium-Clustern innerhalb des Lithiumfluoridkristalls berichtet. Deren Absorption kann in der Schulter der Kurve, die bei 490 nm zu sehen ist, beinhaltet sein.

Die gestrichelte Kurve in Abbildung 6.3 ist ein Teil des Absorptionskoeffizientenspektrums von (K6) LiF:F₂F₃⁺. Zwischen den beiden Flanken (links 360 nm – 430 nm und rechts 465 nm – 600 nm) erkennt man die stark dominante Absorption des M Bandes. Im Bereich maximaler Absorption (430 nm – 465 nm) erwartet man keine weiteren Details; da die absolute Höhe des Absorptionskoeffizienten von (K6) an dieser Stelle für die weiteren Untersuchungen nicht relevant war, wurde auf die Herstellung heruntergedünnter Bruchstücke mit kleinen Schichtdicken verzichtet. Längerwellig als

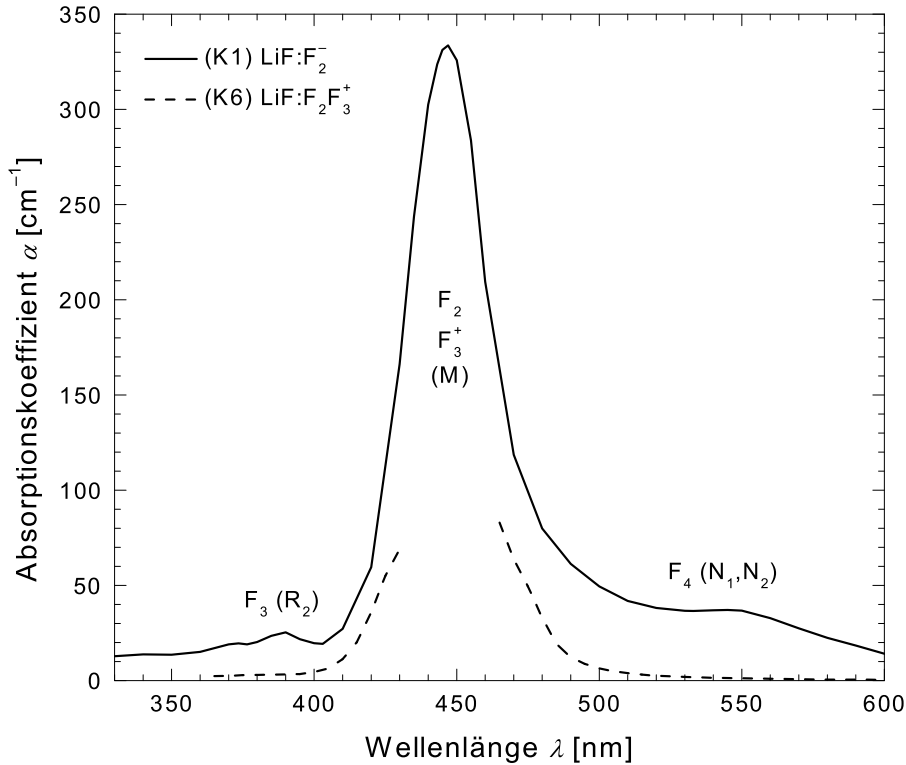


Abbildung 6.3: Lineares Absorptionskoeffizientenspektrum der Kristalle (K1) LiF:F_2^- und (K6) $\text{LiF:F}_2\text{F}_3^+$ im Bereich 330 nm – 600 nm

600 nm verschwindet der Absorptionskoeffizient, es ist keine Struktur zu erkennen, das bedeutet es existieren keine anderen Farbzentren nennenswerter Konzentration in diesem Kristall. Insbesondere beinhaltet (K6) keine LiF:F_2^- -Farbzentren, wodurch er sich als Vergleichskristall für die sättigbare Absorption anbietet.

Für den Kristall (K1) LiF:F_2^- ist der anschließende Bereich zwischen 630 nm und 1200 nm in Abbildung 6.4 dargestellt. Neben dem F_2^- -Farbzentrum, dessen Grundzustandsabsorption um 960 nm zentriert ist, findet man das F_3^- -Zentrum bei 800 nm. Der Peak des Absorptionskoeffizientenspektrums bei 960 nm erreicht $\alpha(960 \text{ nm}) = 1,55 \text{ cm}^{-1}$ und ist damit um einen Faktor ≈ 200 kleiner als der des starken M Bands.

Gemäß den in Abschnitt 2.4 ausgeführten Eigenschaften der Farbzentren erwartet man für das Einzelzentrum, daß die Absorptionsbänder Gauss-Form haben. In Abbildung 6.4 ist dies durch die grauen Kurven angedeutet, die in ihrer Höhe dem vorhandenen Absorptionsspektrum eingepaßt sind. Wie man sieht, wird die Form der Absorptionsberge dadurch gut approximiert.

Rückblickend auf Abbildung 6.2 zeigt das Experiment ein schwaches Absorptionsband über 1150 nm, da die Absorptionskurve dort einen erkennbaren Knick hat. Zur genaueren Untersuchung vergrößert man den interessanten Bereich.

Der linke Teil von Abbildung 6.5 zeigt den Wellenlängenabschnitt von 1100 nm bis 1600 nm. Die y-Achse ist im Vergleich zu Abbildung 6.4 noch einmal um den Faktor 40 gestreckt. Deutlich ist das zusätzliche Absorptionsband zu sehen, das auch die

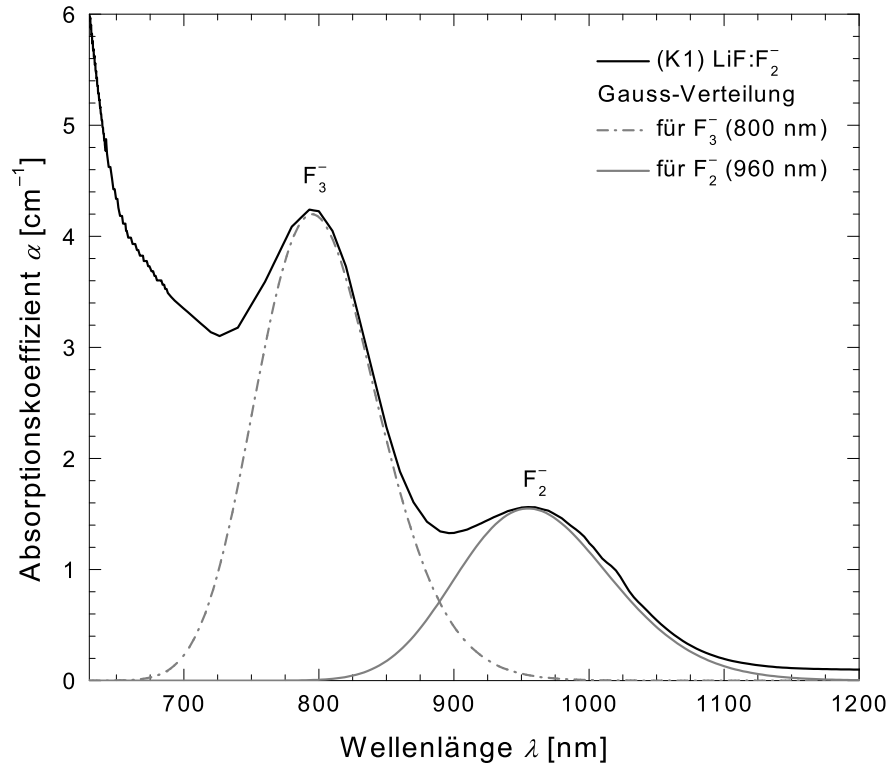


Abbildung 6.4: Lineares Absorptionskoeffizientenspektrum des Kristalls (K1) im Bereich 330 nm – 600 nm. Graue Kurven: Gauss-förmige Absorptionsverteilungen für F_2^- - und F_3^- -Farbzentren.

Referenzen [GMW87, LFD90, IPK82] auflisten. In [IPK82] wird dafür der Name X_1 eingeführt. Der Gauss-Fit (graue, strich-punktierte Kurve) ergibt eine Lage des Maximums von 1220 nm, übereinstimmend mit den angegebenen Referenzen. Man erkennt, wie sich im betrachteten Gebiet die Gesamtaborption aus den Einzelbanden zusammensetzt.

Dasselbe Band wurde auch in LiF:OH^- -Kristallen beobachtet, in denen F_2^- - und F_3^- -Zentren durch Neutronenbestrahlung erzeugt wurden [GMW87]. Es wird angenommen, daß es von einem Multi-Elektronen-Defekt herrührt, der eine schwache Elektron-Phonon-Kopplung aufweist [GMW87].

Die Ausdehnung der linearen Transmissionsmessungen in den infraroten Spektralbereich bis 3,7 μm zeigt ein weiteres Absorptionsgebiet. Das Maximum liegt bei 3150 nm. Die Form ist asymmetrisch, das läßt auf eine unbekannte, nicht auflösbare vibronische Struktur schließen. In Abbildung 6.5 ist der Bereich 1200 nm – 3600 nm im rechten Teil zu sehen. Eine linear auslaufende Verlängerung des kurzwelligen Zweiges des asymmetrischen Bandes wird durch eine graue, kurz gestrichelte Kurve in beiden Teilbildern angedeutet.

Bisher wurde für Lithiumfluorid-Farbzentrenkristalle dieser Bereich nicht detailliert untersucht. Wiederum in [GMW87] wird berichtet, daß LiF -Kristalle, die in Luft gewachsen wurden, eine charakteristische OH^- Schwingungsmoden haben; deren Lage wird mit ≈ 2700 nm angegeben.

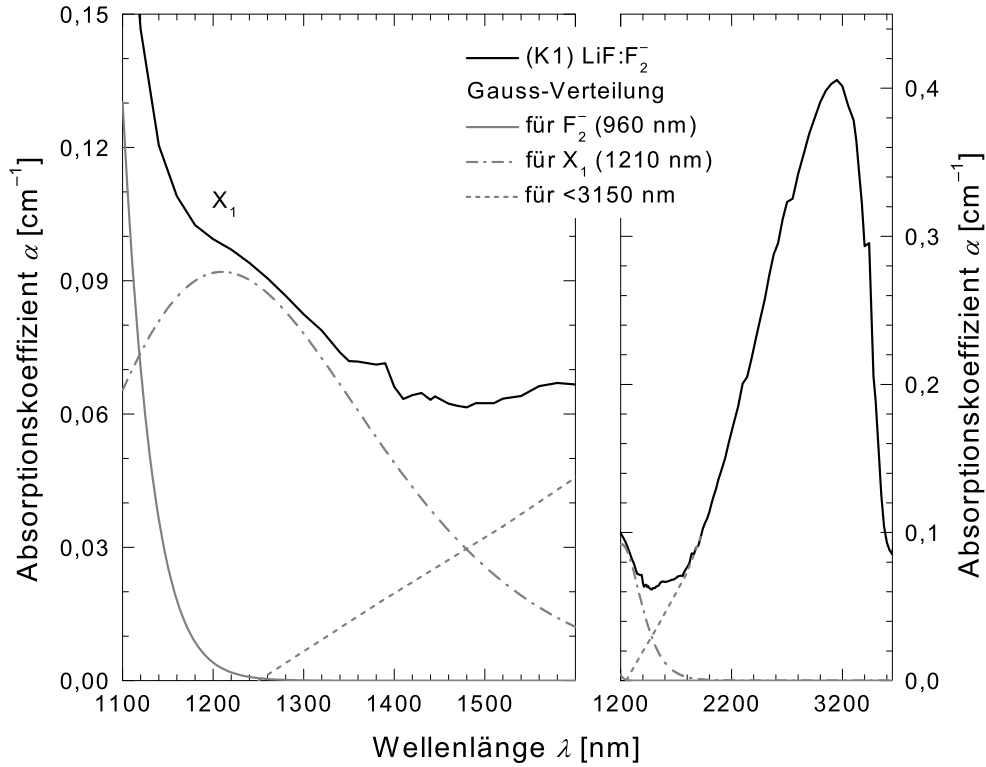


Abbildung 6.5: Lineares Absorptionskoeffizientenspektrum von Kristall (K1). Wellenlängenbereich 1100 nm – 3650 nm in zwei überlappenden Teilen mit unterschiedlicher Abszissenskalierung. Graue Kurven: Gauss-förmige Absorptionsverteilungen für F_2^- - und X_1 -Farbzentren, sowie linearer Ausläufer des kurzwelligen Armes des Bandes bei 3150 nm.

6.2

Sättigbare Absorption

Das Experiment zur sättigbaren Absorption (siehe Abschnitt 5.3) wurde durchgeführt, um aus der Energiedichte-abhängigen Transmission durch den LiF:F_2^- -Kristall (K1) den Grundzustandsabsorptionswirkungsquerschnitt σ_L und die Teilchendichte N_0 der F_2^- -Farbzentren in der in 4.2.3 geschilderten Weise zu ermitteln. Weitere Parameter (Excited-State-Absorption und Zweiphotonenabsorption anderer Zentren) werden durch numerischen Simulationen der Meßergebnisse zugänglich, die im Kapitel 7 beschrieben werden.

Die im Experiment gemessene Energietransmission T_E von Pikosekundenlaserpulsen durch die Kristalle (K1) und (K6) wird in Abbildung 6.6 gezeigt. Die Anregungsenergie-dichte w_{0L} wurde über einen weiten Bereich von etwa $10^{-4} \text{ J cm}^{-2}$ bis zum maximal erreichbaren Wert 3 J cm^{-2} variiert. Die durchstrahlten Schichtdicken waren $l_{(K1)} = 30 \text{ mm}$ mit einer Kleinsignaltransmission $T_0^{(K1)}(\lambda_L) = 0,216$ beziehungsweise $l_{(K6)} = 40 \text{ mm}$.

Beobachtetes Verhalten für Kristall (K1) LiF:F_2^- — Bei niedrigen Intensitäten wird die Transmission durch die Kleinsignaltransmission bestimmt. Ab etwa $10^{-2} \text{ J cm}^{-2}$

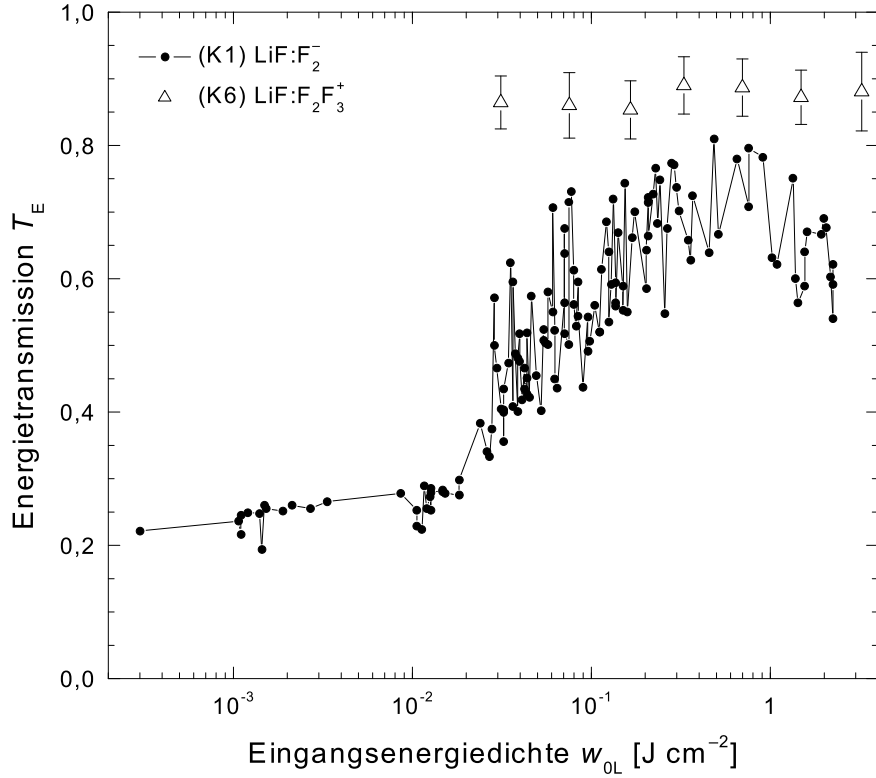


Abbildung 6.6: Meßwerte der sättigbaren Absorption: Energiedichte-abhängige Transmission der Kristalle (K1) und (K6)

erkennt man einen deutlichen Anstieg der Transmission mit wachsender Anregung. Die Farbzentren können bis zu einer maximalen Transmission von $T_{E,\max} \approx 0,75$ ausgebleicht werden; dieser Wert wird bei $w_{OL} \approx 0,8 \text{ J cm}^{-2}$ erreicht. Steigt die Eingangsenergie-dichte weiter an, so verringert sich die Transmission wieder bis zu $T_E(w_{OL,\max} \approx 2,5 \text{ J cm}^{-2}) \approx 0,6$.

Die im Experiment auftretende Transmissionsabsenkung bei hohen Laserpulsintensitäten könnte durch das Wirtsmaterial Lithiumfluorid hervorgerufen werden. Um diese Möglichkeit zu untersuchen, sollte ein reiner LiF-Kristall im Meßaufbau eingesetzt werden. Als solcher stand nur ein sehr dünnes Fenster (K7) zur Verfügung. Da die Interaktionslänge vergleichbar mit der des Kristalls (K1) sein sollte, wurde als durchstrahlte Länge $l_{(K7)} = 20 \text{ mm}$ gewählt. Die geringe Höhe der Strahleintrittsfläche von 1 mm erforderte eine härtere Fokussierung (Linse mit Brennweite $f = +500 \text{ mm}$ und Abstand $d_{\text{Linse} \leftrightarrow \text{Kristall}} \approx 520 \text{ mm}$).

Es wurde ein blau-gelbliches Aufleuchten des Kristalls gesehen, verbunden mit einer Transmissionsabnahme. Bei den höchsten Intensitäten des Versuchs traten Spuren permanenter Beschädigung auf, etwa 2 mm bis 8 mm lang, wobei die Eintrittsfläche nicht beeinträchtigt war. Man kann dies verstehen als Filamentbildung in Folge von Selbstfokussierung (die Selbstfokussierungslänge ist proportional zum Quadrat des Strahldurchmessers am Eintrittsort [She84]). Um die Problematik der starken Fokussierung zu umgehen wurde die LiF-Platte (K7) durch den Kristall (K6) ersetzt.

Beobachtetes Verhalten für Kristall (K6) $\text{LiF:F}_2\text{F}_3^+$ — Die offenen Dreiecke in Abbildung 6.6 sind die gemessenen Transmissionswerte für den Kristall (K6). Von ihm

ist bekannt, daß er keine Absorptionen unterhalb des M Bandes zeigt (keine F_2^- -Farbzentren vorhanden). Bei der halben Laserwellenlänge $\lambda_L/2 = 527 \text{ nm}$ ist der Absorptionskoeffizient um einen Faktor 20 geringer als der des LiF:F_2^- -Kristalls (K1). Die experimentellen Bedingungen waren für beide Kristalle identisch. Wie man erkennt, gibt es keine Veränderung der Transmission (insbesondere keine Abnahme) bis zu den maximal erreichbaren Intensitäten.

Daraus schließt man, daß sowohl innerhalb des Wirtsmaterials Lithiumfluorid keine nichtlinearen Prozesse stattfinden, die den Meßwertverlauf von (K1) erzeugen, als auch die Farbzentren F_2 und F_3^+ nicht an den noch zu untersuchenden Abläufen beteiligt sind.

6.3 Fluoreszenzverhalten

Fluoreszenzspektroskopisch wurde im Rahmen dieser Arbeit nur der Kristall (K1) LiF:F_2^- untersucht. An ihm wurden die in Abschnitt 4.5 eingeführten Verfahren der Messung von Fluoreszenzquantenverteilung, -polarisationsgrad und Bestimmung der Quantenausbeute (siehe Abschnitt 5.4) und Lebensdaueremessung (Abschnitt 5.5) durchgeführt.

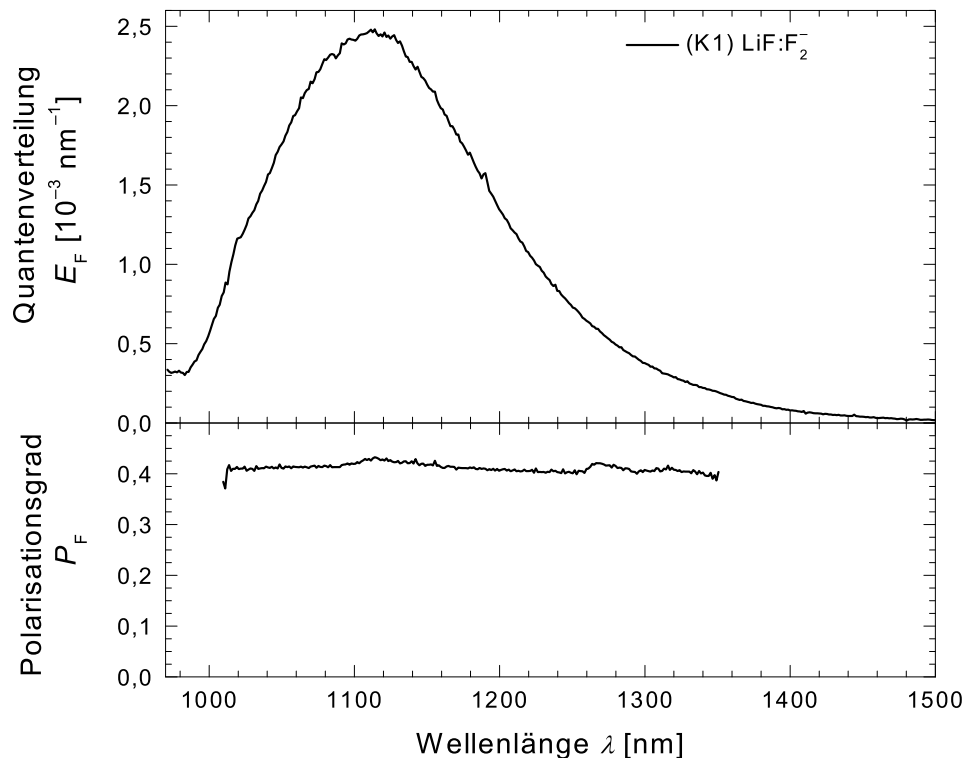


Abbildung 6.7: Spektren der Fluoreszenzquantenverteilung $E_F(\lambda)$ (oben) und des -polarisationsgrad $P_F(\lambda)$ (unten) von (K1) LiF:F_2^-

Die erhaltene Fluoreszenzquantenverteilung zeigt der obere Teil der Abbildung 6.7, dargestellt im Wellenlängenbereich von 975 nm bis 1500 nm, aufgenommen für den

magischen Winkel. Das emittierte Fluoreszenzsignal ist kräftig und kann problemlos mit der Meßapparatur detektiert werden. Man erkennt das Maximum bei 1115 nm mit $E_{F,\max} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$.

Die zugehörige Fluoreszenzquantenausbeute errechnet sich nach der Methode aus Abschnitt 4.5.1 zu $\phi_F = \int E_F(\lambda) d\lambda = 0,49 \pm 0,03$.

Der Fluoreszenzpolarisationsgrad ist im unteren Teil von 6.7 abgebildet. Er ist in der untersuchten Region 1010 nm – 1350 nm nahezu konstant. Als Mittelwert erhält man $P_F \approx 0,41$. Der sehr nah am Maximalwert von 0,5 liegende Parameter deutet darauf hin, daß es innerhalb der Fluoreszenzlebensdauer zu keiner signifikanten Reorientierung des F_2^- -Übergangsdipolmoments gibt. Wertet man Gleichung (4.29) aus, erhält man:

$$\tau_{\text{or}} = \frac{\frac{1}{0,5} - \frac{1}{3}}{1 - \frac{P_F}{0,5}} \cdot P_F \tau_F = \frac{\frac{5}{3} P_F}{1 - 2P_F} \cdot \tau_F = 3,80 \cdot \tau_F$$

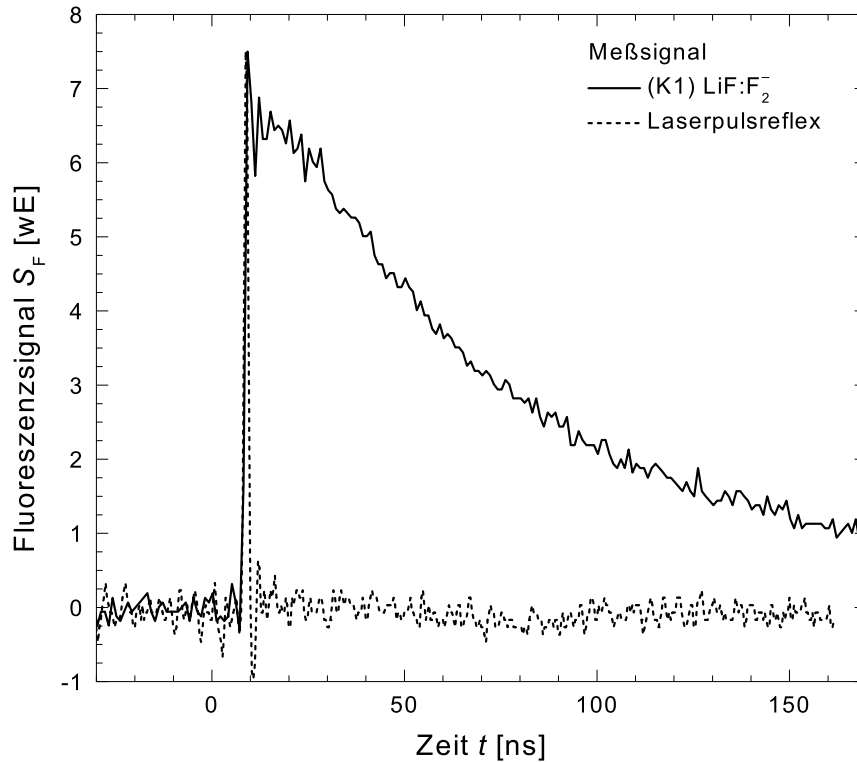


Abbildung 6.8: Messung der Fluoreszenzlebensdauer von (K1). Gestrichelt: Geräteantwort des Detektors auf umgelenkten Femtosekundenpuls, Abfallzeit besser als 4 ns. Durchgezogen: Abklingen des Fluoreszenzsignals nach Anregung des Kristalls (K1) mit Femtosekundenpuls. Zeitachse hat willkürlichen Nullpunkt.

Abbildung 6.8 zeigt exemplarisch eine der Meßkurven zur Ermittlung der Fluoreszenzlebensdauer. Der Kristall (K1) wurde in dem in Abschnitt 5.5 beschriebenen Experiment angeregt. Die Femtosekundenlichtpulse waren horizontal polarisiert. Das emittierte Fluoreszenzlicht wurde ohne Polarisator detektiert. Es zeigte den typischen Abfall, der durch die durchgezogene Kurve dargestellt wird.

Eine Abschätzung der Fluoreszenzlebensdauer τ_F erhält man aus der Abklingdauer des Fluoreszenzsignals auf den $\frac{1}{e}$ Teil eines beliebig gewählten Startwerts. Es ist $\tau_F \approx (70 \pm 5)$ ns. Den genauen Wert ergibt ein Fit der experimentellen Kurven in Abschnitt 7.2.1.

Um die Zeitaufösung des Meßaufbaus zu ermitteln, wurde die Geräteantwort auf einen direkt auf den Detektionszweig treffenden Femtosekundenanregungspuls aufgenommen (gestrichelte Kurve in Abbildung 6.8). Die Germanium-Photodiode hat eine Signalabfallzeit kleiner als 4 ns; die Gerätefunktion beeinflusst daher den Signalverlauf des detektierten Fluoreszenzlichts nicht.

6.4 Weißlichtverstärkung

In den Abschnitten 4.8 und 5.6 wurden Grundlagen und experimentelles Vorgehen für diese Messung dargestellt. Eine der erhaltenen Kurven für das Verstärkungsspektrum $G(\lambda)$ ist in Abbildung 6.9 zu sehen.

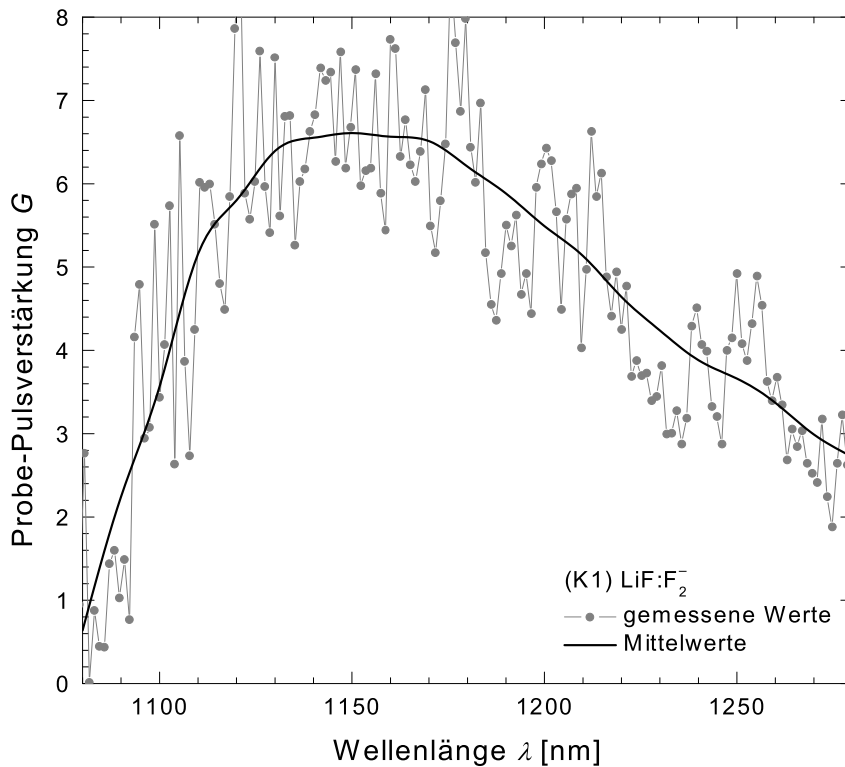


Abbildung 6.9: Experimentelle Daten zur Pikosekunden-Weißlichtverstärkung im Kristall (K1). Graue Kurve gemessen. Schwarze Linie: Mittelwerte.

Das stark verrauschte Spektrum, das sich aus der Division von gemessenem Eingangs- (vor dem Kristall) und Ausgangsspektrum (nach dem Kristall) ergibt, wurde für einen Wellenlängenbereich von 1080 nm bis 1270 nm ermittelt. Der Kristall (K1) wurde mit einer Spitzenenergiedichte von $w_{0L} = 55 \text{ mJ cm}^{-2}$ gepumpt; das

entspricht einer Anregungsspitzenintensität von $I_{0L} = 8,6 \times 10^9 \text{ W cm}^{-2}$ für das Pikosekundenlasersystem bei einer Pulsdauer von $\Delta t_L = 6 \text{ ps}$. Die ermittelten Durchmesser des Pumpulses und des Abtastweißlichts waren 1,5 mm und 0,5 mm. In Abbildung 6.9 sind Mittelwerte über mehrere Stützstellen gebildet, die den Verlauf deutlicher hervorheben. Der Gain erreicht maximal $G \approx 6,5$ bei Wellenlängen zwischen 1140 nm – 1170 nm.

7

Simulations- und Rechenergebnisse

Zur vollständigen Auswertung der sättigbaren Absorption und der Weißlichtverstärkung wurden numerische Simulationen durchgeführt. Ausgehend von Energieniveauschemata für die elektronischen Zustände im F_2^- -Farbzentrum berechnen die Computerprogramme mit Hilfe eines Satzes gekoppelter Differentialgleichungen für die Übergänge zwischen den Zuständen das nichtlineare Intensitäts-Transmissionsverhalten. Der Vergleich der theoretisch gewonnen Kurven mit den Meßwerten zeigt den Einfluß des Einzelparameters auf das Gesamtsystem. Werden die experimentellen Daten durch eine Kurve gefittet, bestätigt sich dadurch der verwendete Parametersatz.

Weiter sind in diesem Kapitel die exponentiellen Fitkurven für den Zeitverlauf der Fluoreszenz gezeigt mit den daraus berechneten Parametern, und die Wirkungsquerschnittsspektren für Absorption und stimulierte Emission.

Die Ergebnisse und Folgerungen, die sich durch die Simulationen und Rechnungen aus den Experimenten ergeben, werden in diesem Teil vorgestellt und im Folgekapitel diskutiert.

7.1

Sättigbare Absorption

7.1.1

Grundlagen, Termschema und Differentialgleichungssystem

Das Verfahren aus Abschnitt 4.2.3 zur kombinierten Ermittlung des Absorptionswirkungsquerschnitts und der Farbzentrendichte aus der Sättigungsintensität geht von einem Zwei- oder Dreiniveaumodell für Absorption und Emission aus. Real existieren zusätzlich Excited-State-Absorption, Excited-State-Zweiphotonenabsorption und Grundzustandszweiphotonenabsorption anderer Zentren. Das Termschema aus Abbildung 7.1 beinhaltet alle diese Übergänge.

Der $\lambda_L = 1054$ nm Laserpuls regt die F_2^- -Farbzentren vom Dublett- D_0 -Grundzustand 1 in den ersten angeregten D_1 -Zustand 2 an [GMW87] (Absorptionswirkungsquerschnitt σ_L). Aufeinanderfolgende Excited-State-Absorptionen vom Niveau 2 zu höher angeregten Zuständen 3 (D_m) und 4 (D_n) werden mit Wirkungsquerschnitten $\sigma_{ex,L}$ und $\sigma_{ex,h}$ berücksichtigt. Die höheren angeregten Zustände relaxieren schnell

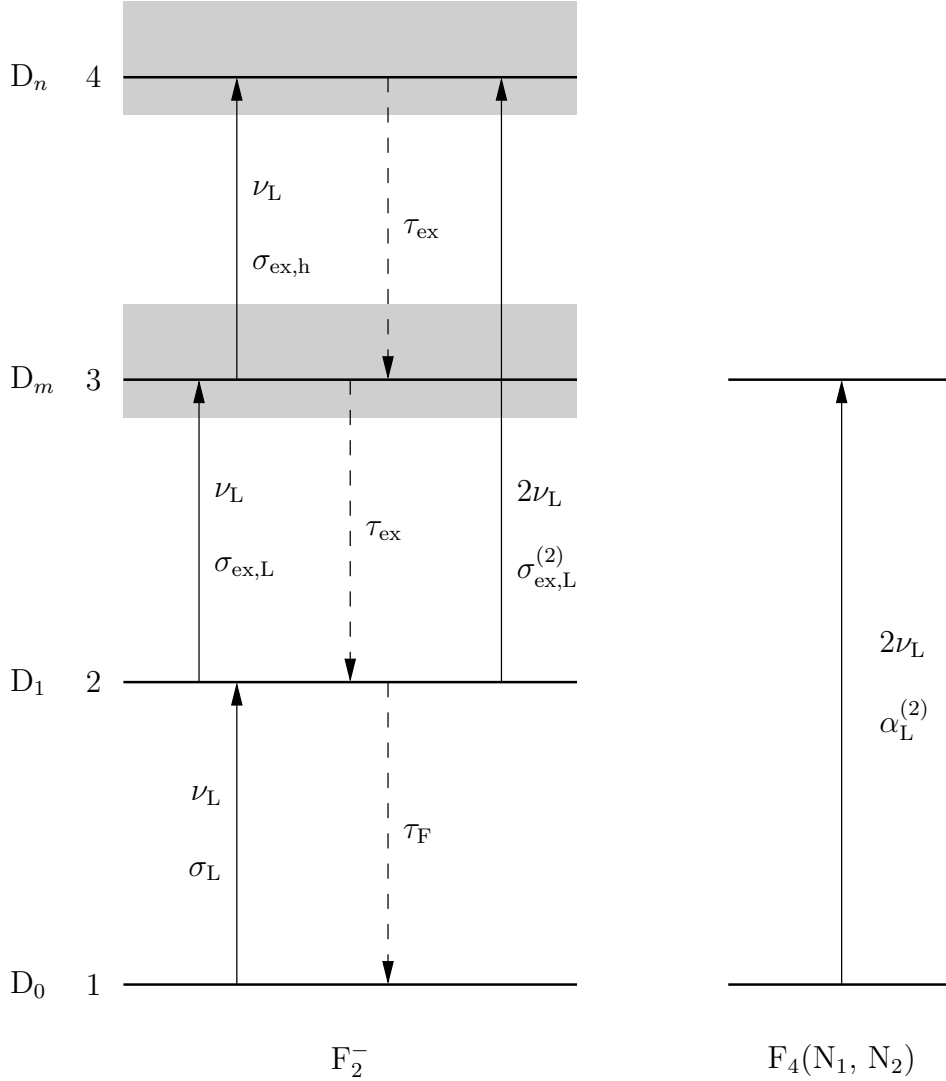


Abbildung 7.1: Energieniveauschema zur sättigbaren Absorption, Modell für die numerischen Simulationen. Termschemas für F_2^- - und F_4 -Farbzentren, graue Schattierungen deuten breite Absorptionsbänder an.

(Zeitkonstante τ_{ex}) zum ersten angeregten Zustand. Eine Zweiphotonenabsorption in den angeregten Zuständen $\sigma_{ex,L}^{(2)}$ von Niveau 2 nach 4 wird in [BIK97, IKM90, BIK96] berichtet und deshalb mit berücksichtigt.

Absorptionsanisotropie des Grundzustands oder der angeregten Zustände wird vernachlässigt [PBD92, Feo61].

Die Grundzustandszweiphotonenabsorption $\alpha_L^{(2)}$ wird durch die Absorption des N_1 und N_2 Bandes der F_4 -Farbzentren bei der halben Laserwellenlänge 527 nm verursacht. Eine Entvölkerung des Grundzustands der Zentren, die bei 527 nm zwei Photonen absorbieren, wird vernachlässigt.

Der $D_0 \rightarrow D_1$ -Übergang wird durch ein Zweiniveausystem genähert, da Absorptionsinhomogenitäten mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einer Subpikosekundenzeitskala thermalisieren (quasi-homogenes Absorptionsband) und die Laserwellenlänge λ_L mit dem rein elektronischen $D_0 \rightarrow D_1$ -Übergang übereinstimmt (Übereinstimmung

der resultierenden Wirkungsquerschnitte für Absorption und Emission bei Zimmertemperatur wie in Abbildung 5 aus [GMW87]). Kürzerwellig als der rein elektronische $D_0 \rightarrow D_1$ -Übergang nehmen alle F_2^- am Absorptionsprozeß teil, längerwellig sind dies nur die thermisch angeregten Zentren [BDP84, PeS84]. Dort würde der Absorptionswirkungsquerschnitt der wechselwirkenden Farbzentren durch den Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission ersetzt [BDP84, PeS84].

Nicht in Abbildung 7.1 eingezeichnet ist der Einfluß auf die Transmission, der durch nichtausbleichbare Absorption oder durch Streupartikel entsteht. Er fließt in die Rechnungen mit einem konstanten Absorptionskoeffizienten α_I ein.

Das nun folgende Differentialgleichungssystem [PBD92] beschreibt die Dynamik der Teilchendichten in den einzelnen Niveaus und die Laserpulsintensität in ihrem Verlauf durch den Kristall.

$$\frac{\partial N_1}{\partial t'} = -\sigma_L(N_1 - N_2) \frac{I_L}{h\nu_L} + \frac{N_2}{\tau_F} \quad (7.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_2}{\partial t'} = & [\sigma_L(N_1 - N_2) - \sigma_{\text{ex,L}}(N_2 - N_3)] \frac{I_L}{h\nu_L} \\ & - \sigma_{\text{ex,L}}^{(2)}(N_2 - N_4) \frac{I_L^2}{2(h\nu_L)^2} - \frac{N_2}{\tau_F} + \frac{N_3}{\tau_{\text{ex}}} \end{aligned} \quad (7.2)$$

$$\frac{\partial N_3}{\partial t'} = [\sigma_{\text{ex,L}}(N_2 - N_3) - \sigma_{\text{ex,h}}(N_3 - N_4)] \frac{I_L}{h\nu_L} - \frac{N_3}{\tau_{\text{ex}}} + \frac{N_4}{\tau_{\text{ex}}} \quad (7.3)$$

$$\frac{\partial N_4}{\partial t'} = \sigma_{\text{ex,h}}(N_3 - N_4) \frac{I_L}{h\nu_L} + \sigma_{\text{ex,L}}^{(2)}(N_2 - N_4) \frac{I_L^2}{2(h\nu_L)^2} - \frac{N_4}{\tau_{\text{ex}}} \quad (7.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_L}{\partial z'} = & -[\sigma_L(N_1 - N_2) + \sigma_{\text{ex,L}}(N_2 - N_3) + \sigma_{\text{ex,h}}(N_3 - N_4)] I_L \\ & - \frac{\sigma_{\text{ex,L}}^{(2)}}{h\nu_L} (N_2 - N_4) I_L^2 - \alpha_I^{(2)} I_L^2 - \alpha_I I_L \end{aligned} \quad (7.5)$$

Dabei werden für die Zeit t und den Ort z (Ausbreitungsrichtung des Lasers) folgende Transformationen benutzt (mitbewegtes Koordinatensystem):

$$t' = t - \frac{n_L}{c_0} z \quad (7.6a)$$

$$z' = z \quad (7.6b)$$

Die Teilchendichten der einzelnen Niveaus addieren sich zur Gesamtdichte $N_0 = N_1 + N_2 + N_3 + N_4$. Die Anfangsbedingungen sind

$$N_1(t' = -\infty) = N_0 \quad (7.7a)$$

$$N_k(t' = -\infty) = 0 \quad \text{für } k = 2, 3, 4 \quad (7.7b)$$

zusammen mit der Gleichung (7.8), die einen Ausdruck für die Eingangsintensität vor dem Kristall angibt. Aus der in der Simulationen gewonnenen Intensität nach dem Kristall der Länge l berechnet man mit Gleichung (7.12) die Energietransmission.

Beschreibt man den räumlich und zeitlich Gauss-förmigen Anregungslaserpuls (siehe Abschnitt B.1.1) durch

$$I_L(t, r, z = 0) = I_{0L} \cdot \exp\left(-\frac{t^2}{t_L^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{r_L^2}\right) \quad (7.8)$$

mit einer Eingangspulsspitzenintensität I_{0L} und dem zeitlichen $\frac{1}{e}$ Parameter

$$t_L = \frac{\Delta t_L}{2\sqrt{\ln 2}} \quad (7.9)$$

wobei Δt_L die FWHM Pulsdauer ist, und ist die eingestrahlte Energiedichte definiert durch

$$w_L(r) = \int_{-\infty}^{\infty} I_L(t, r) dt \quad (7.10)$$

dann ergibt sich die mit Hilfe des Verfahrens aus Abschnitt A.3 gemessene Spitzenenergiedichte zu

$$\begin{aligned} w_{0L}(r) &= I_{0L} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{t^2}{t_L^2}\right) dt \\ &= I_{0L} \sqrt{\pi} t_L = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\ln 2}} I_{0L} \Delta t_L = 1,064467 \cdot I_{0L} \Delta t_L \end{aligned} \quad (7.11)$$

Die Energietransmission durch die Farbzentrenkristalle berechnet sich in dieser Beschreibung zu

$$T_E = \frac{\int_0^{\infty} r dr \int_{-\infty}^{\infty} I_L(t, r, l) dt}{\int_0^{\infty} r dr \int_{-\infty}^{\infty} I_L(t, r, 0) dt} = \frac{\int_0^{\infty} r dr \int_{-\infty}^{\infty} I_L(t, r, l) dt}{\pi^{3/2} r_L^2 t_L I_{0L}} \quad (7.12)$$

Gleichung (7.1) beschreibt die Populationsdynamik des F_2^- -Farbzentrengrundzustands D_0 . Der erste Term ist der Ausdruck für die $D_0 \rightarrow D_1$ -Absorption und die stimulierte Emission $D_1 \rightarrow D_0$, der zweite gibt die Fluoreszenz mit der Lebensdauer τ_F an, durch die der Grundzustand wieder besetzt wird [BaM94, GMW87, MaG80, BoN89].

Gleichung (7.2) beschreibt die Dynamik des ersten angeregten Zustands D_1 . Die Terme geben folgende Details wieder: Die Besetzung durch Absorption aus dem Grundzustand, die Entleerung durch Excited-State-Absorption $D_1 \rightarrow D_m$, durch Zweiphotonenabsorption von Niveau 2 nach 4 ($D_1 \rightarrow D_n$), und durch strahlenden oder strahlungslosen Übergang in den Grundzustand, sowie zuletzt das Auffüllen von einem höheren angeregten Zustand D_m mit der Zeitkonstante τ_{ex} .

Dem selben Schema folgen die Gleichungen (7.3) und (7.4), die die Besetzungsänderungen für die höher angeregten Zustände D_m und D_n zeigen.

Die Absorption des Laserpulses wird durch die Gleichung (7.5) ausgedrückt. Die F_2^- -Zentren verursachen Grundzustandsabsorption σ_L , Excited-State-Absorptionen

$\sigma_{\text{ex,L}}$ und $\sigma_{\text{ex,h}}$ und Excited-State-Zweiphotonenabsorption $\sigma_{\text{ex,L}}^{(2)}$. Andere Zentren absorbieren bei der halben Laserwellenlänge mit dem Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten $\alpha_{\text{L}}^{(2)}$. Nichtausbleichbare Anteile und Streuung werden durch einen konstanten Einphotonenabsorptionskoeffizienten α_{I} eingebracht.

Die F_2^- -Teilchendichte N_0 und die Grundzustandsabsorption σ_{L} sind über die Klein-signaltransmission T_0 und die Kristalllänge l verknüpft wie

$$N_0 = \frac{-\ln T_0 - \alpha_{\text{I}} l}{\sigma_{\text{L}} l} \quad (7.13)$$

wodurch nur ein Parameter, σ_{L} oder N_0 , zu fitten ist.

Die Kurven in den folgenden Abbildungen 7.2 bis 7.7 sind durch numerisches Lösen des beschriebenen Differentialgleichungssystems berechnet worden. In jedem Bild wurde ein bestimmter Parametersatz verwendet mit Variation eines oder zweier Komponenten. Die Werte für $\sigma_{\text{L}} = 1,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, $\tau_{\text{F}} = 68 \text{ ns}$ [GMW87] und $\tau_{\text{ex}} = 60 \text{ fs}$ (abgeschätzt nach [GrP89]) blieben in allen Simulationen gleich. Der Anstiegspunkt in den Transmissionkurven ist hauptsächlich durch den Wert von σ_{L} bestimmt.

Die einzelnen Parameter werden übersichtlich in einer Matrix unter den Abbildungs-unterschriften dargestellt, beispielsweise

	$\alpha_{\text{L}}^{(2)}$	$\sigma_{\text{ex,L}}$	$\sigma_{\text{ex,h}}$	$\sigma_{\text{ex,L}}^{(2)}$	α_{I}		
⑦						$\alpha_{\text{L}}^{(2)}$	in $[10^{-12} \text{ cm W}^{-1}]$
⑧		1	3			$\sigma_{\text{ex,L}}$	in $[10^{-18} \text{ cm}^2]$
gestr		2	1			$\sigma_{\text{ex,h}}$	in $[10^{-16} \text{ cm}^2]$
						$\sigma_{\text{ex,L}}^{(2)}$	in $[10^{-47} \text{ cm}^4 \text{ s}]$
						α_{I}	in $[\text{cm}^{-1}]$

Leere Felder ordnen einem Parameter den Wert 0 zu; ein Parametersatz zu einer bestimmten Kurve steht in einer Zeile (dargestellt durch eingekreiste Zahlen, gestr steht abgekürzt für gestrichelte Kurve). Die Einheiten und Größenordnungen sind in allen Teilbildern einheitlich gewählt. Im Beispiel zeigt etwa die Kurve ⑧ die Lösung für $\sigma_{\text{L}} = 1,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, $\tau_{\text{F}} = 68 \text{ ns}$, $\tau_{\text{ex}} = 60 \text{ fs}$, $\alpha_{\text{L}}^{(2)} = 0$, $\sigma_{\text{ex,L}} = 1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, $\sigma_{\text{ex,h}} = 3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, $\sigma_{\text{ex,L}}^{(2)} = 0$, sowie $\alpha_{\text{I}} = 0$.

7.1.2

Einfluß der Excited-State-Absorption

In den Abbildungen 7.2, 7.3 und 7.4 wird nur das Absorptionsverhalten der F_2^- -Farbzentren betrachtet. Weder Grundzustandszweiphotonenabsorption anderer Zentren (i. e. $\alpha_{\text{L}}^{(2)} = 0$) noch nichtausbleichbare Partikel (i. e. $\alpha_{\text{I}} = 0$) werden berücksichtigt.

Abbildung 7.2 zeigt den Einfluß der Excited-State-Absorption. Die durchgezogene Kurve ① ist gerechnet für sättigbare Absorption ohne Excited-State-Absorption. Von Kurve ② bis ④ wird die Excited-State-Absorption $\text{D}_1 \rightarrow \text{D}_m$ erhöht. Der Transmissionsanstieg dieser Kurven wird dadurch immer weniger steil, das erreichbare Maximum verringert. Die zusätzlich mögliche Excited-State-Absorption in höheren Niveaus $\text{D}_m \rightarrow \text{D}_n$, dargestellt durch die gestrichelte Linie, läßt die Kurve ③ noch

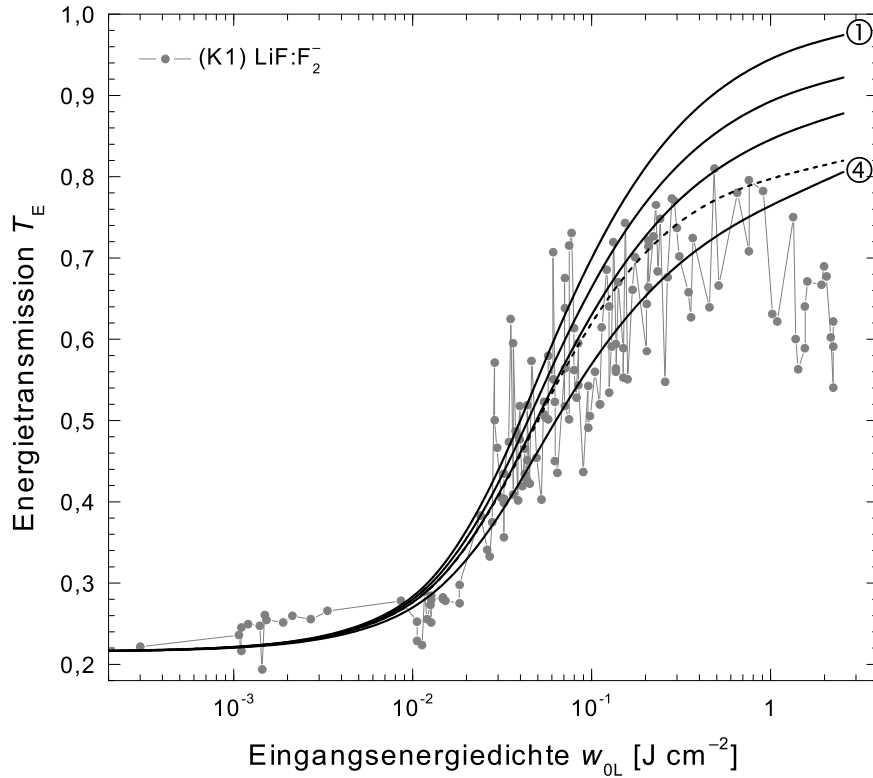


Abbildung 7.2: Simulationskurven zur sättigbaren Absorption: Keine Grundzustandszweiphotonenabsorption anderer Zentren, Einfluß der Excited-State-Absorption.

	$\alpha_L^{(2)}$	$\sigma_{\text{ex,L}}$	$\sigma_{\text{ex,h}}$	$\sigma_{\text{ex,L}}^{(2)}$	α_I
①					
②		1			
③		2			
④		4			
gestr		2	1		

flacher werden. Die Beschränkung auf reine Excited-State-Absorption kann jedoch nicht den Transmissionsabfall bei hohen Anregungsenergiedichten reproduzieren.

Die Simulationsergebnisse aus Abbildung 7.3 kombinieren Excited-State-Absorption mit Excited-State-Zweiphotonenabsorption $D_1 \rightarrow D_n$. In den Parametersätzen aller Kurven wird die $D_1 \rightarrow D_m$ -Absorption konstant gehalten, die Zweiphotonenabsorption schrittweise vergrößert von Kurve ① nach ③. Eine leichte Abnahme der Transmission kann damit verursacht werden, aber die experimentellen Daten zeigen einen weitaus stärkeren Effekt. Dadurch, daß das D_1 Niveau durch Einphotonenabsorption alleine schon entvölkert wird, kann der Einfluß der Zweiphotonenabsorption nicht mehr voll wirksam sein. Die nicht stark abweichende gestrichelte Kurve geht wiederum von ③ aus und mischt noch etwas Excited-State-Absorption in höheren Niveaus zu.

Nachdem die Kombination aus Einphotonen- und Zweiphotonenabsorption in den angeregten Zuständen bei hohen Intensitäten noch zu flache Kurven liefert, wird in Abbildung 7.4 der alleinige Einfluß der Excited-State-Zweiphotonenabsorption

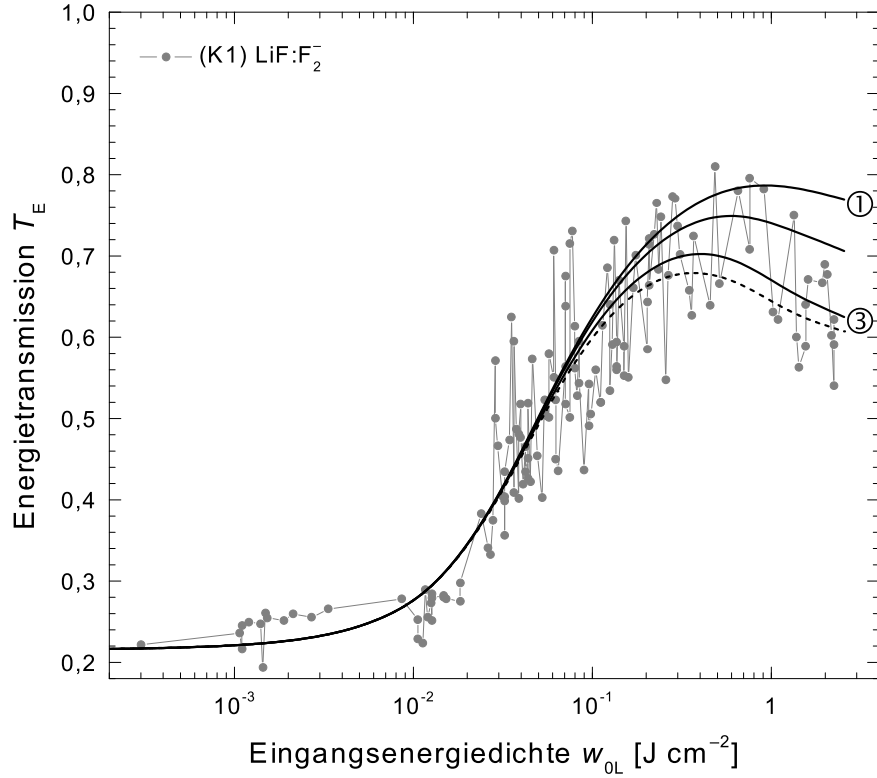


Abbildung 7.3: Simulationskurven zur sättigbaren Absorption: Keine Grundzustandszweiphotonenabsorption anderer Zentren, Zusammenwirken von Excited-State-Absorption und Excited-State-Zweiphotonenabsorption.

	$\alpha_L^{(2)}$	$\sigma_{\text{ex,L}}$	$\sigma_{\text{ex,h}}$	$\sigma_{\text{ex,L}}^{(2)}$	α_I
①		2		0,5	
②		2		1	
③		2		2	
gestr		2	1	2	

untersucht. Kurve ① bis ③ sind für je die doppelte Zweiphotonenabsorption zur vorhergehenden Kurve gerechnet. Die Simulationskurven brechen bei hohen Anregungsenergiedichten ein und reproduzieren gut den Verlauf der experimentellen Ergebnisse. Den besten Fit erhält man für einen Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_L = 1,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ (und damit eine Teilchendichte $N_0 = 3,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ aus Gleichung (4.14)), eine Fluoreszenzlebensdauer $\tau_F = 68 \text{ ns}$, eine Excited-State-Relaxationszeit $\tau_{\text{ex}} = 60 \text{ fs}$ und eine Excited-State-Zweiphotonenabsorption $\sigma_{\text{ex,L}}^{(2)} = 2 \times 10^{-47} \text{ cm}^4 \text{ s}$.

Zusammenfassend erhält man aus den Abbildungen 7.2, 7.3 und 7.4 die folgenden Erkenntnisse: Der alleinige Einfluß von Excited-State-Einphotonenabsorptionen $D_1 \rightarrow D_m$ und $D_1 \rightarrow D_m/D_m \rightarrow D_n$ sowie das Zusammenspiel von Einphotonen- und Zweiphotonenabsorption $D_1 \rightarrow D_n$ in den angeregten Zuständen können das nichtlineare Transmissionsverhalten der F_2^- -Zentren nicht erklären. Die Simulationsergebnisse lassen bis zu diesem Punkt den Schluß zu, daß nur eine ungestörte Excited-State-Zweiphotonenabsorption $D_1 \rightarrow D_n$ die experimentellen Daten reproduziert. Die Diskussion im folgenden Kapitel wird dies weiter ausführen.

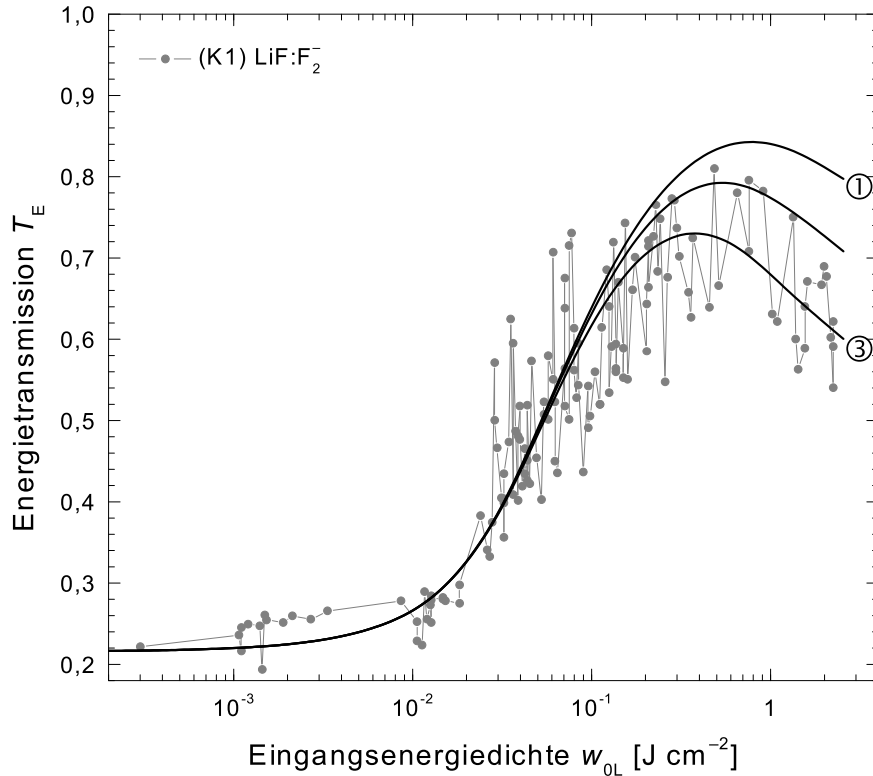


Abbildung 7.4: Simulationskurven zur sättigbaren Absorption: Keine Grundzustandszweiphotonenabsorption anderer Zentren, nur Zweiphotonenabsorption aus angeregtem Zustand.

	$\alpha_L^{(2)}$	$\sigma_{ex,L}$	$\sigma_{ex,h}$	$\sigma_{ex,L}^{(2)}$	α_I
①				0,5	
②				1	
③				2	

7.1.3

Auswirkung von Zweiphotonenabsorption anderer Zentren, nichtausbleichbare Absorption oder Streuung

In den folgenden drei Abbildungen 7.5, 7.6 und 7.7 werden nun andere Effekte berücksichtigt, die zu einer Transmissionsreduktion der Kurve der sättigbaren Absorption bei hohen Intensitäten führen. Der Einfluß der Zweiphotonenabsorption anderer Zentren, die bei der halben eingestrahnten Laserwellenlänge von 527 nm absorbieren, sowie die Möglichkeit nichtausbleichbarer Absorption oder Streuung werden untersucht.

Abbildung 7.5 zeigt den Fall vernachlässigbarer Excited-State-Absorption der F_2^- -Farbzentren. Nur der Zweiphotonenabsorptionskoeffizient anderer Zentren wird variiert. Kurve ① ist identisch mit ① aus 7.2 und gibt die Simulationsergebnisse für den Fall wieder, daß nur die beiden Niveaus D_0 und D_1 involviert sind. Von Kurve ② bis ④ wächst der Einfluß der Zentren, die zwei Photonen absorbieren. Wenngleich der Anstieg der Kurven zu steil ist, kann man die Kurve ④ als Fit akzeptieren. Ihre Parameter sind Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_L = 1,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ (und damit

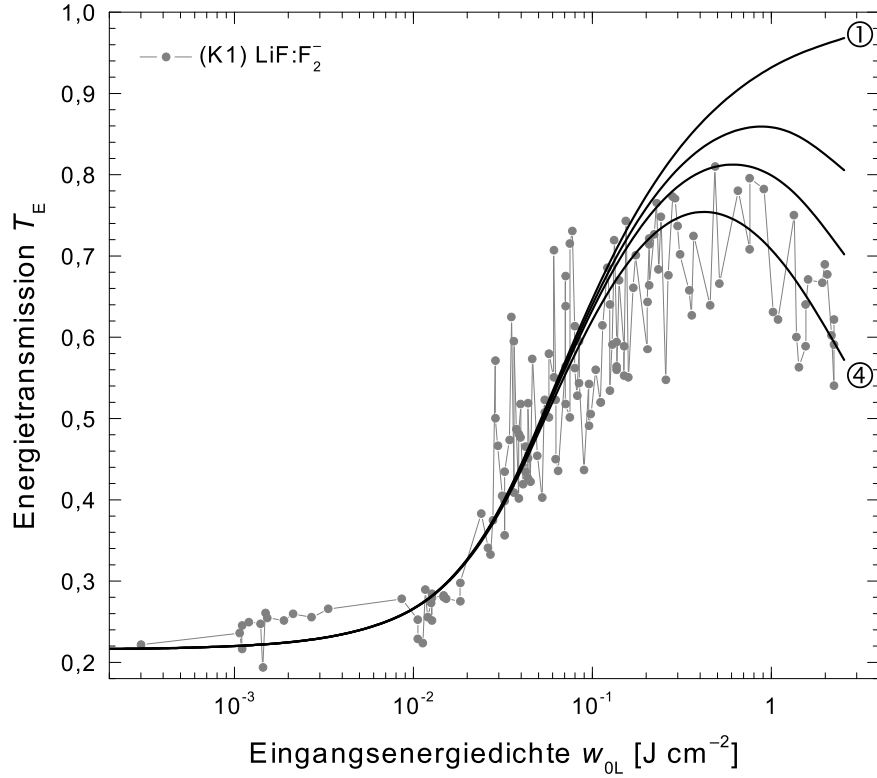


Abbildung 7.5: Simulationskurven zur sättigbaren Absorption: Grundzustandszweiphotonenabsorption anderer Zentren, keine Excited-State-Absorption.

	$\alpha_L^{(2)}$	$\sigma_{\text{ex,L}}$	$\sigma_{\text{ex,h}}$	$\sigma_{\text{ex,L}}^{(2)}$	α_I
①	<div style="border: 1px solid black; width: 100%; height: 100%;"></div>				
②					
③					
④					

Teilchendichte $N_0 = 3,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ aus Gleichung (4.14)), Fluoreszenzlebensdauer $\tau_F = 68 \text{ ns}$, Excited-State-Relaxationszeit $\tau_{\text{ex}} = 60 \text{ fs}$ und Zweiphotonenabsorption anderer Zentren $\alpha_L^{(2)} = 2 \times 10^{-12} \text{ cm W}^{-1}$.

Die Steigung der Transmissionszunahme läßt sich durch den Parameter Excited-State-Absorption anpassen. Die Kurven in Abbildung 7.6 sind für einen festen Wert der $D_1 \rightarrow D_m$ Absorption gerechnet, während die Zweiphotonenabsorption aus dem Grundzustand verändert wird. Die durchgezogenen Kurven ① bis ④ folgen dem Anstieg der Daten gut. Durch die Reduktion des maximal erreichbaren Wertes der Transmission durch die Excited-State-Absorption kehrt die simulierte Kurve früher um als in der vorhergehenden Abbildung. Deshalb verringert sich die Zweiphotonenabsorption, die für einen Fit nötig ist, und man erhält (die entsprechende Kurve ist nicht gezeichnet in Abbildung 7.6): Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_L = 1,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ (Teilchendichte $N_0 = 3,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), Fluoreszenzlebensdauer $\tau_F = 68 \text{ ns}$, Excited-State-Relaxationszeit $\tau_{\text{ex}} = 60 \text{ fs}$, Excited-State-Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{ex,L}} = 2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ und Zweiphotonenabsorption anderer Zentren $\alpha_L^{(2)} = 1,5 \times 10^{-12} \text{ cm W}^{-1}$.

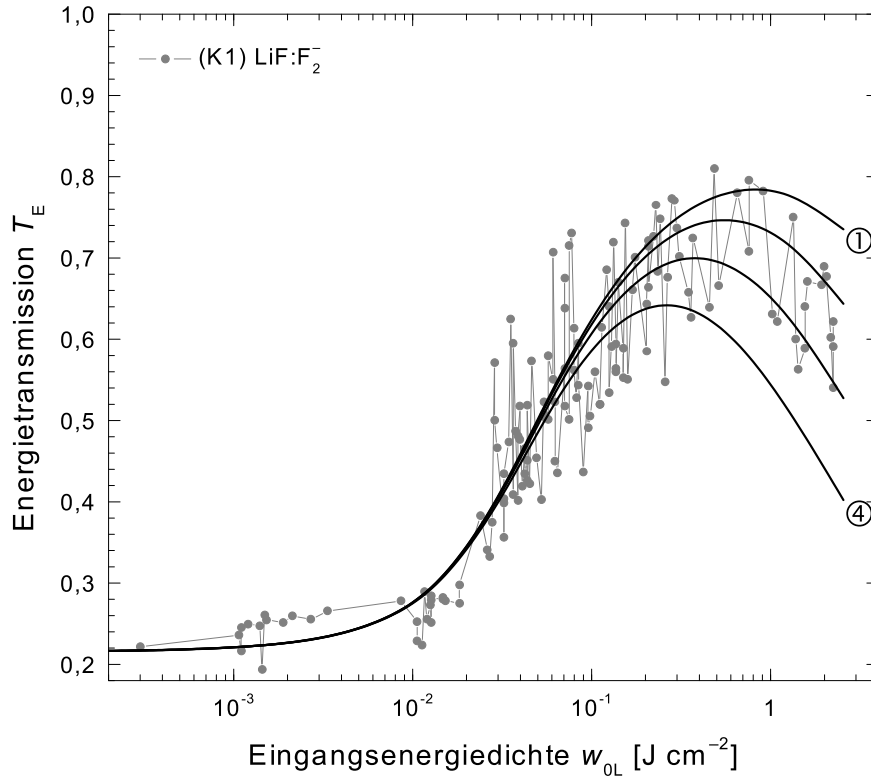


Abbildung 7.6: Simulationskurven zur sättigbaren Absorption: Grundzustandszweiphotonenabsorption anderer Zentren, Zusammenwirken mit Excited-State-Absorption.

	$\alpha_L^{(2)}$	$\sigma_{\text{ex,L}}$	$\sigma_{\text{ex,h}}$	$\sigma_{\text{ex,L}}^{(2)}$	α_I
①	0,5	2			
②	1	2			
③	2	2			
④	4	2			

Abschließend kann noch die Excited-State-Absorption in höheren Niveaus $D_m \rightarrow D_n$ zusätzlich zu $D_1 \rightarrow D_m$ eingerechnet werden, um die Simulationen zu vervollständigen. Die theoretischen Kurven in Abbildung 7.7 verhalten sich aufgrund der zusätzlichen Excited-State-Absorption in höheren Zuständen in ihrem Anstieg ähnlich denen ohne $D_m \rightarrow D_n$ Absorption, jedoch ist das Maximum nochmals reduziert. Alle durchgezogenen Kurven ① bis ④ sind mit festen Werten der Excited-State-Absorption der F_2^- -Zentren erstellt, und die Zweiphotonenabsorption anderer Farbzentren wird schrittweise erhöht. Ein sehr guter Fit wird mit den Parametern Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_L = 1,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ (Teilchendichte $N_0 = 3,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), Fluoreszenzlebensdauer $\tau_F = 68 \text{ ns}$, Excited-State-Relaxationszeit $\tau_{\text{ex}} = 60 \text{ fs}$, Excited-State-Absorptionswirkungsquerschnitte $\sigma_{\text{ex,L}} = 2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ und $\sigma_{\text{ex,h}} = 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ und Grundzustandszweiphotonenabsorptionskoeffizient anderer Zentren $\alpha_L^{(2)} = 1,2 \times 10^{-12} \text{ cm W}^{-1}$ erzielt (Kurve ②).

Die gestrichelt gezeichnete Kurve in Abbildung 7.7 nimmt eine Sonderstellung ein. Sie folgt in ihrem Verlauf nahezu identisch der Kurve ② des besten Fits des eben genannten Parametersatzes. Die Werte der gestrichelten Kurve ergeben sich, wenn

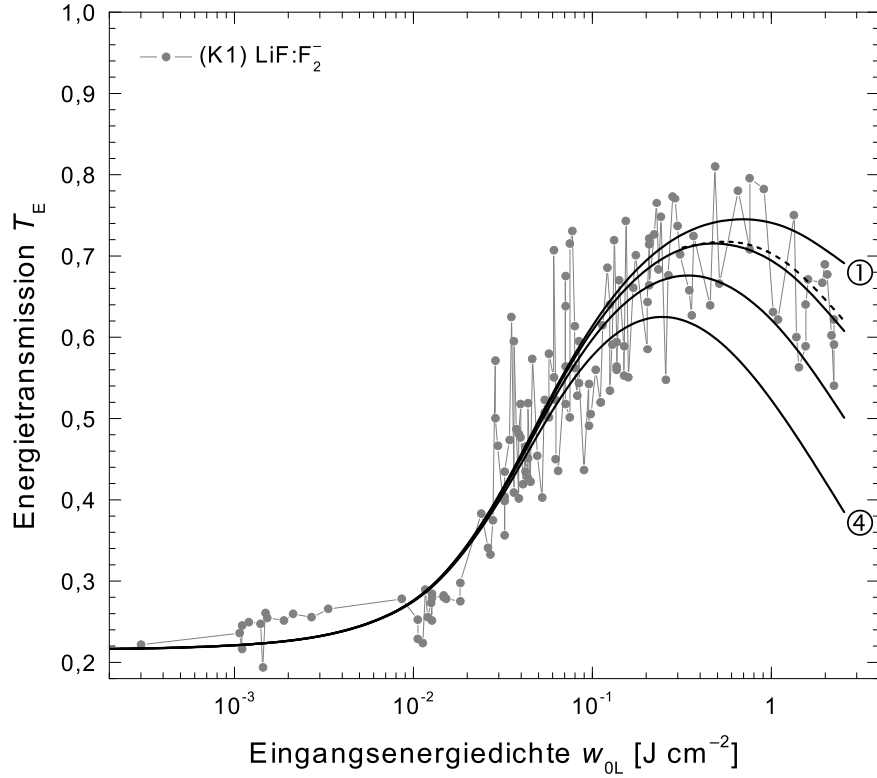


Abbildung 7.7: Simulationskurven zur sättigbaren Absorption: Grundzustandszweiphotonenabsorption anderer Zentren, Zusammenwirken mit Excited-State-Absorption. Mögliche Beschreibung durch nicht-ausbleichbare Absorption oder Streuung unbekannter Partikel.

	$\alpha_L^{(2)}$	$\sigma_{\text{ex,L}}$	$\sigma_{\text{ex,h}}$	$\sigma_{\text{ex,L}}^{(2)}$	α_I
①	0,5	2	1		
②	1,2	2	1		
③	2	2	1		
④	4	2	1		
gestr	1,2				0,05

die Excited-State-Absorption im System der F_2^- -Farbzentren durch die Komponente α_I ersetzt wird, die eine nichtausbleichbare Absorption oder Streuung durch Verunreinigungen oder andere Partikel im Kristall beschreibt (in früheren Quellen häufig benutzt), mit Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_L = 1,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, Fluoreszenzlebensdauer $\tau_F = 68 \text{ ns}$, Excited-State-Relaxationszeit $\tau_{\text{ex}} = 60 \text{ fs}$, Excited-State-Absorption $\sigma_{\text{ex,L}} = 0$, Zweiphotonenabsorption anderer Zentren $\alpha_L^{(2)} = 1,2 \times 10^{-12} \text{ cm W}^{-1}$ und nichtausbleichbare Absorption $\alpha_I = 0,05 \text{ cm}^{-1}$. In diesem Fall reduziert sich die errechnete Teilchendichte N_0 der F_2^- -Farbzentren zu $N_0 = 3,54 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, da nun die Gleichung (7.13) anzuwenden ist, der Grundzustandsabsorptionswirkungsquerschnitt bleibt jedoch unverändert.

Da die durchgezogene Kurve ② und die gestrichelte Kurve die experimentellen Werte gut reproduzieren kann an dieser Stelle alleine durch das nichtlineare Transmissionsverhalten nicht zwischen beiden Möglichkeiten entschieden werden. Eine weitere Diskussion im anschließenden Kapitel ist notwendig.

7.1.4

Absorptionswirkungsquerschnittsspektrum

Nach Berücksichtigung der experimentell gegebenen Fehler ist der für eine Wellenlänge von $\lambda_L = 1054$ nm ermittelte F_2^- -Grundzustandsabsorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_L = (1,3 \pm 0,3) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$. Benutzt man die graue, durchgezogene Gauss-Näherung aus Abbildung 6.4 und die Relation

$$\frac{\sigma_{\text{abs}}(\lambda)}{\sigma_L} = \frac{\alpha(\lambda)}{\alpha_L} \quad (7.14)$$

so kann man das $D_0 \rightarrow D_1$ Absorptionswirkungsquerschnittsspektrum $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ der F_2^- -Zentren extrahieren. Es ist als graue, durchgezogene Kurve in Abbildung 7.9 sowie als schwarze, durchgezogene Kurve in Abbildung 8.1 im folgenden Kapitel dargestellt. Der maximale $D_0 \rightarrow D_1$ Absorptionswirkungsquerschnitt bei 960 nm ist $\sigma_{\text{abs,max}} = \sigma_{\text{abs}}(960 \text{ nm}) = (4,1 \pm 1) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$.

7.2

Fluoreszenz

Die Meßdaten zur Fluoreszenz, die ermittelte Fluoreszenzquantenverteilung und den Fluoreszenzpolarisationsgrad findet man in Abschnitt 6.3. Die folgenden Unterabschnitte setzen die Auswertung fort.

7.2.1

Fluoreszenzlebensdauer und strahlende Lebensdauer

Die Fluoreszenzlebensdauer wird aus den experimentellen Zerfallskurven des Fluoreszenzsignals ermittelt, wie sie als graue Kurven in Abbildung 7.8 zu sehen sind. Die gemessene Signalabnahme des emittierten Lichts fittet man durch exponentielle Kurven der Form

$$S_F(t) = S_F(0) e^{-\frac{t}{\tau_F}} \quad (7.15)$$

an. Die darin enthaltene Zeitkonstante τ_F ist die Fluoreszenzlebensdauer. Den größten Fehlereinfluß auf den Fit hat dabei die Wahl der Nulllinie (das ist $S_F(t \ll 0) = 0$).

Abbildung 7.8 gliedert sich in drei Teile. Im Oberen ist das Fluoreszenzsignal unpolarisiert detektiert worden, die Mitte zeigt den Signalverlauf mit horizontal eingebautem Polarisator im Detektionszweig (das bedeutet: Das aufgezeichnete Emissionslicht ist parallel zum Anregungspuls polarisiert), und unten ist die vertikale Polarisationsrichtung wiedergegeben. Alle drei Signalverläufe werden durch die gleiche Zeitkonstante gefittet, einer Fluoreszenzlebensdauer von $\tau_F = (74 \pm 3) \text{ ns}$. Man sieht keine Anzeichen eines Fluoreszenzsignalabfalls im mittleren Bild oder -anstiegs im unteren Teil aufgrund einer Reorientierung des Emissionsdipolmoments, wie sie bei einer Reorientierungszeit auftreten würden, die kleiner als oder vergleichbar zur Lebensdauer ist [PRW96]. Damit bestätigt sich das aus dem Fluoreszenzpolarisationsgrad gewonnene Ergebnis (siehe Abschnitt 6.3).

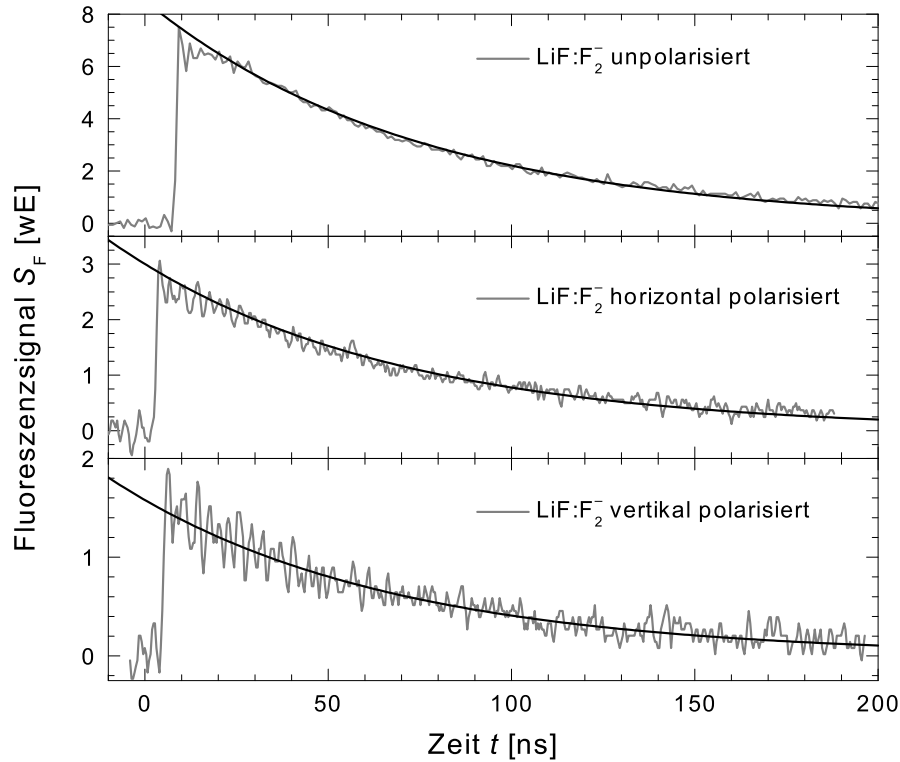


Abbildung 7.8: Fluoreszenzlebensdauer für (K1) LiF:F_2^- . Graue Kurven in allen Teilbildern experimentelle Daten des Fluoreszenzsignalzerfalls nach horizontal polarisierter Femtosekundenpulsanregung. Schwarze Kurven gerechnet für exponentiellen Abfall (siehe Text). Oberes Teilbild: Detektion unpolarisiert, Mitte: Detektion mit horizontaler Ausrichtung des Polarisators, unten: Detektion vertikale Polarisation. Ursprung der Zeitachse willkürlich gewählt.

Die strahlende Lebensdauer wurde in Abschnitt 4.6 eingeführt. Sie kann aus der Fluoreszenzlebensdauer und der Fluoreszenzquantenausbeute mit Hilfe der Gleichung (4.30) berechnet werden. Damit erhält man für den $D_1 \rightarrow D_0$ Übergang im Dublettsystem der LiF:F_2^- -Zentren ein $\tau_{\text{rad}} = (151 \pm 15)$ ns.

Eine zweite Bestimmungsmöglichkeit ist die Strickler-Berg-Formel, angegeben in Gleichung (4.31), die das $D_0 \rightarrow D_1$ Absorptionswirkungsquerschnittsspektrum und die Fluoreszenzquantenverteilung auswertet. Das Resultat dieser indirekten Bestimmungsmethode ist $\tau_{\text{rad,SB}} = 163$ ns, in guter Übereinstimmung mit der direkten Messung.

7.2.2

Emissionswirkungsquerschnittsspektrum

Das Wirkungsquerschnittsspektrum der stimulierten Emission $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$ (Abschnitt 4.7) kann entweder aus der Beziehung der Einstein A und B Koeffizienten bei Kenntnis von strahlender Lebensdauer und Fluoreszenzquantenverteilung mit Gleichung

(4.34) errechnet werden, oder aus dem Absorptionswirkungsquerschnittsintegral mit Gleichung (4.33) (beinhaltet errechnetes τ_{rad} aus der Strickler-Berg-Formel (4.31)).

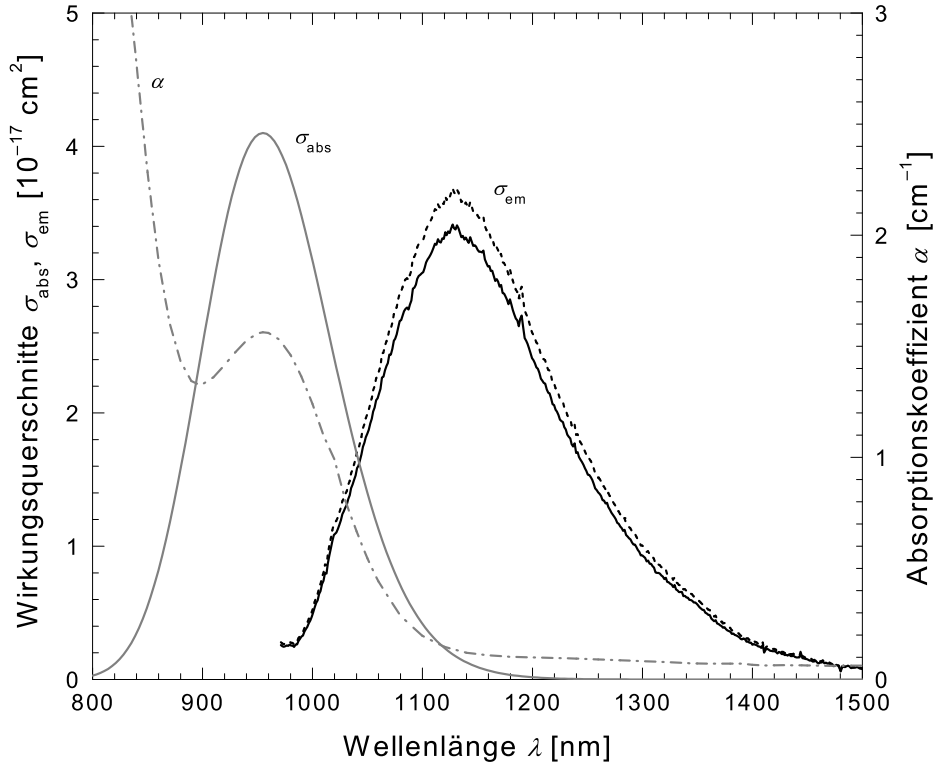


Abbildung 7.9: Wirkungsquerschnittsspektren der Absorption und Emission der F_2^- -Farbzentren im Kristall (K1) LiF:F_2^- im Wellenlängenbereich 800 nm – 1500 nm. Grau strichpunktiert: Absorptionskoeffizient α (y-Achse rechts). Grau durchgezogen: Grundzustandsabsorptionswirkungsquerschnittsspektrum $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$. Schwarze Kurven: Emissionswirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$. Schwarz gestrichelt erhalten aus der Berechnung der strahlenden Lebensdauer, durchgezogen aus dem Absorptionswirkungsquerschnittsintegral. Erläuterungen dazu im Text.

Abbildung 7.9 zeigt beide Ergebnisse als schwarze Kurven. Die gestrichelte Kurve verwendet die direkt gemessene strahlende Lebensdauer von $\tau_{\text{rad}} = (151 \pm 15)$ ns. Sie liegt damit über der durchgezogenen Linie, die sich aus der Berechnung mit Hilfe des Absorptionsintegrals ergibt (mit $\tau_{\text{rad,SB}} = 163$ ns). Die gestrichelte Kurve ist, aufgrund des Fehlers in der Bestimmung der strahlenden Lebensdauer, ebenfalls mit einer Abweichung $\pm 10\%$ zu sehen. Der Peak der Kurve findet sich bei $\lambda_{\text{em,max}} = 1130$ nm und fällt damit nicht mit dem Maximum der Fluoreszenzquantenverteilung zusammen (man beachte Gleichung (4.34): $\sigma_{\text{em}}(\lambda) \propto \lambda^4 \cdot E_{\text{F}}(\lambda)$). Am Maximum ist der Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission $\sigma_{\text{em,max}} \approx 3,6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$.

Weiter ist in Abbildung 7.9 das Absorptionswirkungsquerschnittsspektrum $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ der F_2^- -Farbzentren (graue, durchgezogene Linie) und das Absorptionskoeffizientenspektrum $\alpha(\lambda)$ des Kristalls (K1) wiedergegeben. Am Absorptionskoeffizienten erkennt man die benachbarten Absorptionen der F_3^- - und X_1 -Zentren.

können. Die Grenzfälle sind:

- (i) Das X_1 Band kann nicht ausgebleicht werden, das bedeutet für den Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_{L,X_1} \rightarrow 0$ und für die Teilchendichte $N_{0,X_1} \rightarrow \infty$ (oder σ_{L,X_1} endlich und Lebensdauer des angeregten Zustands Null),
- (ii) die X_1 -Zentren verhalten sich ähnlich wie die F_2^- mit $\sigma_{L,X_1} \rightarrow \sigma_L$ und damit $N_{0,X_1} = \frac{\alpha_{X_1}(\lambda)}{\sigma_L}$,
- (iii) vollständiges Ausbleichen: $\sigma_{L,X_1} \rightarrow \infty$ und $N_{0,X_1} \rightarrow 0$.

Pump- und Probepuls haben dieselbe Polarisationsrichtung. Weder innerhalb der Pulsdauer des Laser noch innerhalb der kurzen zeitlichen Verzögerung des Weißlichtkontinuums zum Anregungspuls ($t_D \approx 80$ ps) können sich die Übergangsdipole reorientieren. Wegen der um drei Größenordnungen längeren Lebensdauer des ersten angeregten Zustands D_1 wird dieser in der Delayzeit auch nicht entvölkert.

Damit kann man ein Differentialgleichungssystem zur Beschreibung der Besetzungsdichten der einzelnen Niveaus der beteiligten Zentren und der Laserpulsintensität aufstellen [GrP00], das in den folgenden sechs Gleichungen (7.16) – (7.21) wiedergegeben ist.

$$\frac{\partial N_1}{\partial t'} = -\frac{3\sigma_L \cos^2(\theta)}{h\nu_L}(N_1 - N_2)I_L + \frac{N_2}{\tau_F} \quad (7.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_2}{\partial t'} = & \frac{3\sigma_L \cos^2(\theta)}{h\nu_L}(N_1 - N_2)I_L - \frac{N_2}{\tau_F} \\ & - \frac{3\sigma_{\text{ex},L} \cos^2(\theta)}{h\nu_L}(N_2 - N_3)I_L + \frac{N_3}{\tau_{\text{ex}}} \end{aligned} \quad (7.17)$$

$$\frac{\partial N_3}{\partial t'} = \frac{3\sigma_{\text{ex},L} \cos^2(\theta)}{h\nu_L}(N_2 - N_3)I_L - \frac{N_3}{\tau_{\text{ex}}} \quad (7.18)$$

$$\frac{\partial N_{1,X_1}}{\partial t'} = -\frac{3\sigma_{L,X_1} \cos^2(\theta)}{h\nu_L}[N_{1,X_1} - N_{2,X_1}]I_L + \frac{N_{2,X_1}}{\tau_F} \quad (7.19)$$

$$\frac{\partial N_{2,X_1}}{\partial t'} = \frac{3\sigma_{L,X_1} \cos^2(\theta)}{h\nu_L}[N_{1,X_1} - N_{2,X_1}]I_L - \frac{N_{2,X_1}}{\tau_F} \quad (7.20)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_L}{\partial z'} = & -3\sigma_L I_L \int_0^{\pi/2} (N_1 - N_2) \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta \\ & - 3\sigma_{L,X_1} I_L \int_0^{\pi/2} [N_{1,X_1} - N_{2,X_1}] \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta \\ & - 3\sigma_{\text{ex},L} I_L \int_0^{\pi/2} (N_2 - N_3) \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta - \alpha_L^{(2)} I_L^2 \end{aligned} \quad (7.21)$$

Dabei werden die Transformation (7.6a) und (7.6b) benutzt. Der Winkel zwischen Absorptionsübergangsdipolmoment und der Polarisationsrichtung des Anregungslasers wird mit θ bezeichnet [Feo61].

Die erste Gleichung (7.16) beschreibt die Grundzustandsbesetzung der F_2^- -Zentren. Gleichungen (7.17) und (7.18) tun dies in analoger Weise für die angeregten Zustände im Dublettsystem. Mit Hilfe der Gleichungen (7.19) und (7.20) wird der Einfluß der X_1 -Zentren untersucht. In den Simulationen wurde die Lebensdauer der X_1 gleich der Lebensdauer der F_2^- -Zentren gesetzt.

Gleichung (7.21) behandelt den Verkauf der Intensität des Anregungspulses durch die Probe. Der erste Term gibt die Grundzustandsabsorption der F_2^- an, der zweite die Absorption durch X_1 , der dritte die Excited-State-Absorption im F_2^- -System und der vierte die Zweiphotonenabsorption in den N Bändern.

Die Summen der Teilchendichten (F_2^-) $N_0 = N_1 + N_2 + N_3$ und $N_{0,X_1} = N_{1,X_1} + N_{2,X_1}$ sind konstant. Zusammen mit Gleichung (7.8) sind die Anfangsbedingungen gegeben durch:

$$N_1(t' = -\infty) = N_0 \quad (7.22a)$$

$$N_k(t' = -\infty) = 0 \quad \text{für } k = 2, 3 \quad (7.22b)$$

$$N_{1,X_1}(t' = -\infty) = N_{0,X_1} \quad (7.22c)$$

$$N_{2,X_1}(t' = -\infty) = 0 \quad (7.22d)$$

Die Verstärkung der Abtastpulsintensität ist für den Fall des kurzen Delays $t_D \ll \tau_F$

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_{\text{pr}}(\lambda)}{\partial z'} = & -3\sigma_a(\lambda) I_{\text{pr}}(\lambda) \int_0^{\pi/2} N_1(t_e) \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta \\ & - 3\sigma_{a,X_1}(\lambda) I_{\text{pr}}(\lambda) \int_0^{\pi/2} N_1(t_e, X_1) \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta \\ & - 3[\sigma_{\text{ex}}(\lambda) - \sigma_{\text{em}}(\lambda)] I_{\text{pr}}(\lambda) \int_0^{\pi/2} N_2(t_e) \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta \end{aligned} \quad (7.23)$$

(t_e ist der Zeitpunkt des Endes der Anregung, die Besetzung zur Zeit t_e ist praktisch gleich der Besetzung zur Zeit des Delays t_D), womit sich der Bezug zu den experimentellen Daten herstellen läßt unter Anwendung der Gleichung (4.35). Die Intensität des Abtastkontinuums ist klein genug, um die Besetzungszahlen im untersuchten System nicht zu beeinflussen.

Die Anregungspulsdynamik wurde in der sättigbaren Absorption untersucht und die dort ermittelten Parameter in die numerische Simulation übernommen, ebenso wie die Absorptions- und stimulierte Emissionswirkungsquerschnittsspektren $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ und $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$, die in Abbildung 7.9 zu sehen sind.

Die Anregungsenergiedichte im Experiment war $w_{0L} = 55 \text{ mJ cm}^{-2}$ und damit ausreichend größer als die Sättigungsenergiedichte des Systems $w_{L,\text{sat}} = 7,25 \text{ mJ cm}^{-2}$. Das bedeutet, daß sich der Einfluß einer möglichen Excited-State-Absorption im Fluoreszenzgebiet in den gemessenen Daten widerspiegeln muß.

Abbildung 7.11 zeigt die experimentellen Meßwerte zusammen mit einigen Simulationskurven, die sich aus den vorher genannten Grenzfällen und unterschiedlichen Werten für die Excited-State-Absorption $\sigma_{\text{ex}}(\lambda)$ ergeben.

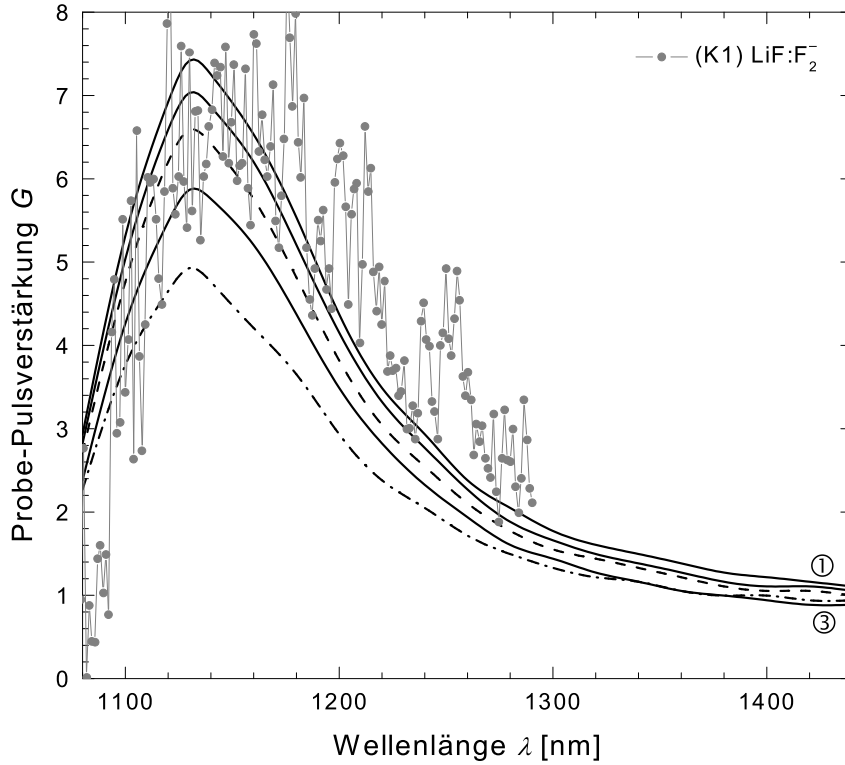


Abbildung 7.11: Simulationskurven zur Weißlichtverstärkung.

Graue, verrauschte Kurve experimentelle Daten.

Durchgezogene Kurven für Grenzfall (iii) komplettes Ausbleichen der X_1 und ① $\sigma_{\text{ex}}(\lambda) = 0$, ② $\sigma_{\text{ex}}(\lambda) = 1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, ③ $\sigma_{\text{ex}}(\lambda) = 4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$.

Gestrichelte Kurve für Fall (ii), das ist $\sigma_{L,X_1} = \sigma_L$, und $\sigma_{\text{ex}}(\lambda) = 0$.

Strich-punktierte Kurve für Grenzfall (i) kein Ausbleichen der X_1 durch den Pumpuls und $\sigma_{\text{ex}}(\lambda) = 0$.

Die durchgezogenen Linien gehören zum Grenzfall (iii), der das komplette Ausbleichen der X_1 -Zentren ausdrückt, das bedeutet für die Simulation $N_{1,X_1}(t_d) = 0$. Der beste Fit wird durch die Kurve ① erzielt, die für verschwindende Excited-State-Absorption im Fluoreszenzgebiet $\sigma_{\text{ex}}(\lambda) = 0$ gerechnet wurde. Die folgenden Kurven mit höheren Excited-State-Wirkungsquerschnitten liegen unterhalb von ①, da sich die maximal erreichbare Verstärkung durch Absorption von Photonen in den angeregten Zuständen verringert.

Die gestrichelte Kurve bleibt immer unter den Meßwerten. Damit ergibt sich, daß die Annahme (ii) falsch ist und eher $\sigma_{L,X_1} > \sigma_L$ anzunehmen ist. Die strich-punktierte Linie mit der kleinsten theoretischen Verstärkung zeigt, daß der Grenzfall (i) der nichtausbleichbaren X_1 -Zentren ebenfalls die experimentellen Daten nicht erklären kann.

8

Diskussion

Die bisher dargestellten Meßergebnisse und die Resultate aus den numerischen Simulationen werden in diesem Kapitel aufgegriffen und diskutiert. Aus weiterführenden Schlußfolgerungen und Berechnungen ergeben sich die spektroskopischen Kenndaten der LiF:F_2^- -Farbzentren im untersuchten Kristall.

Durch Vergleiche mit anderen Quellen der Literatur werden die gewonnen Erkenntnisse eingeordnet. Bisher falsche Annahmen über die Eigenschaften von F_2^- -Zentren werden diskutiert.

8.1

Absorption

Das Absorptionswirkungsquerschnittsspektrum $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ der LiF:F_2^- -Zentren kann aus dem Absorptionskoeffizientenspektrum extrahiert werden; dazu nimmt man an, daß das $\text{D}_0 \rightarrow \text{D}_1$ Band Gauss-Form hat, wodurch Lage und Form vorgegeben werden. Die Stärke der Absorption erhält man aus dem Wirkungsquerschnitt σ_{L} der Simulation (wie schon in Abschnitt 7.1.4 erläutert).

Abbildung 8.1 zeigt das gewonnene Spektrum. Aus den angegebenen Referenzen sind andere Werte für die Grundzustandsabsorption bekannt. Die Abweichungen oder Übereinstimmungen werden im Anschluß besprochen.

λ [nm]	σ_{abs} [10^{-17} cm^2]	f	Methode	Abb.	Referenz
1054	$1,3 \pm 0,3$	0,061	SA,2NS	●	diese Arbeit
960	0,46	0,0065	T_0, N_0	◆	[GMW87]
1060	2	0,094	unbekannt	▲	[KMS81]
1060	1,7	0,08	SA,2NS	★	[BKK82]
1064	1,6	0,038	SA,3NS	■	[LFD90]
1060	0,06		SA,2NS		[AKK81]

Tabelle 8.1: Literaturangaben von Absorptionswirkungsquerschnitten σ_{abs} und daraus erhaltene Oszillatorstärken f für LiF:F_2^- -Farbzentren bei Zimmertemperatur. Methoden: SA – sättigbare Absorption, 2NS – Zweiniveausystem, 3NS – Dreiniveausystem, T_0 Kleinsignaltransmission, N_0 Bestimmung der Teilchenzahldichte. Siehe auch Abbildung 8.1.

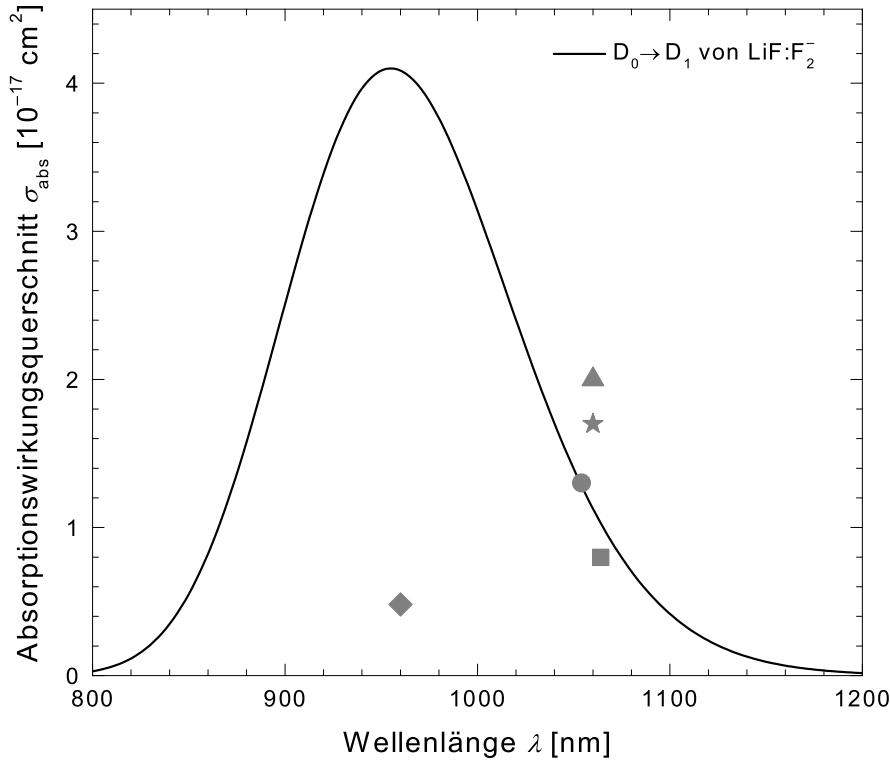


Abbildung 8.1: Extrahiertes Absorptionswirkungsquerschnittsspektrum von LiF:F_2^- im Wellenlängenbereich 800 nm – 1200 nm (schwarze durchgezogene Kurve). Graue Datenpunkte sind Absorptionswirkungsquerschnitte aus den Referenzen: Kreis ● diese Arbeit, Raute ◆ [GMW87], Dreieck ▲ [KMS81], Stern ★ [BKK82], und Quadrat ■ [LFD90]. Siehe auch Tabelle 8.1.

Tabelle 8.1 listet Grundzustandsabsorptionswirkungsquerschnitte auf, wie sie in den angegebenen Referenzen berichtet werden. Die Bestimmungsmethode wird kurz angedeutet. Die Werte reichen von $6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ bis $2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ bei $\lambda \approx 1,06 \mu\text{m}$. Auf die ebenfalls angegebenen Oszillatorstärken geht der folgende Abschnitt ein.

[GMW87] benutzt ein von der sättigbaren Absorption abweichendes Verfahren. Mit einer Abschätzung wird die Farbzentrenkonzentration ermittelt, damit kann aus der Kleinsignaltransmission direkt der Wirkungsquerschnitt errechnet werden (siehe Abschnitt 4.2.1). Die Konzentration wird aus der Reaktion



abgeleitet, indem man die Teilchendichte der F_2^+ -Zentren unter Zuhilfenahme der Smakula-Gleichung (4.19) [Fow68, Sma27] aus dem bekannten Absorptionswirkungsquerschnitt der F_2^+ -Zentren bei 630 nm berechnet. Der daraus resultierende Wert von $\sigma_L(1054 \text{ nm}) = 1,5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ ist um eine Größenordnung kleiner als der hier angegebene. Die von [GMW87] vermutete Neutralisationsreaktion ist jedoch nicht der einzig ablaufende Prozeß, wodurch die Abschätzung unbrauchbar ist. Der folgende Abschnitt zur Oszillatorstärke wird diesen Punkt nochmals aufgreifen.

In [BKK82] wurde eine sättigbare Absorptionsmethode benutzt und ein Wert nahe dem dieser Arbeit berichtet. [KMS81] schätzt den Wirkungsquerschnitt ab, ohne ein

konkretes Verfahren zu nennen. In [LFD90] wird ein Dreiniveausystem mit schneller Relaxation des Zwischenzustandes benutzt. Deshalb muß der in der Tabelle stehende Wert um einen Faktor 2 korrigiert werden [Her67], um ihn mit den Werten aus Zweiniveausystemen vergleichen zu können; er ist dann $8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ (wie in Abbildung 8.1 zu sehen). Die Wahl eines Zweiniveausystems zur Beschreibung der hier verwendeten Anregung wurde schon wiederholt erläutert.

Die Absorptionsbänder der einzelnen Farbzentren, dargestellt durch die grauen Kurven in den Abbildungen 6.4 und 6.5, zeigen, daß die dominierende Absorption bei $\lambda_L = 1054 \text{ nm}$ durch den Übergang $D_0 \rightarrow D_1$ der F_2^- -Zentren gegeben ist. Das benachbarte X_1 Band bei 1220 nm könnte nichtausbleichbar sein. Bei einem $\alpha_1 = 0,045 \text{ cm}^{-1}$ wäre die maximal erreichbare Transmission dann bei Abwesenheit von Excited-State-Absorption und Grundzustandszweiphotonenabsorption anderer Zentren $T_{\max} \approx 0,87$. Nimmt man jedoch eine Absorptionserholzeit $\tau_{\text{abs}} \geq 10 \text{ ps}$ (langsamer sättigbarer Absorber) und einen Wirkungsquerschnitt von $\sigma_1 = 1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ für das X_1 Band an, erhält man eine Sättigungsenergiedichte $w_{\text{sat}} = 0,19 \text{ J cm}^{-2}$. Diese liegt weiter unter den Intensitäten, die im vorgestellten Experiment erreicht wurden. Deshalb wird auch das X_1 Band ausbleichen.

In dieser Arbeit wird erstmals Excited-State-Einphotonenasorption für LiF:F_2^- -Zentren in die Simulationen eingebracht. Die besten Fits haben Verhältnisse von $\frac{\sigma_{\text{ex,L}}}{\sigma_L} \approx 0,15$, ein Wert, der mit anderen sättigbaren Absorbern vergleichbar ist. Für den Infrarotfarbstoff IR5 [Bra97] beispielsweise ergibt sich $0,18$ [GrP84].

In [CMS83, LFD90, KMS81, AKK81] wird angegeben, daß die Absorption in LiF:F_2^- -Kristallen bei 1060 nm mit Nanosekundenpulsen nicht komplett ausgebleicht werden kann. Die verbleibende Absorption bei hohen Intensitäten wurde anderen Zentren [LFD90, KMS81, IIP86, AVV87, DSE88, GDS90], insbesondere kolloiden Clustern [KMS81, IIP86, AVV87, DSE88, GDS90] zugeschrieben. Excited-State-Absorption wurde etwa auch in [IIP86] nicht als Ursache der Restabsorption angesehen. Unter Pikosekundenpulsanregung werden bei gleicher Einzelpulsenergie jedoch mehr Farbzentren ausbleichen als bei Nanosekundenexperimenten, da für schnelle sättigbare Absorber gilt

$$w_{\text{sat}} = \frac{h\nu_L}{\sigma_L} \cdot \frac{\Delta t_L}{\tau_{\text{abs}}} \propto \Delta t_L \quad (8.2)$$

für $\tau_{\text{abs}} < \Delta t_L$ in einem schnell relaxierenden Dreiniveausystem [Her67]. Lithium-Cluster wurden in Nanosekundenexperimenten untersucht, in denen sie nichtausbleichbar waren [KMS81, IIP86, AVV87, DSE88, GDS90]. Da die erwartete Excited-State-Lebensdauer von Lithium-Clustern im Femtosekundenbereich liegt [KrV95, KPG98], werden jene auch unter Pikosekundenanregung nicht ausbleichen. Jedoch ist der Beitrag zur Absorption bei 1054 nm sehr klein, da nach [GDS90, HuJ79] das Maximum ihrer Absorption bei 490 nm zu finden ist.

Die Unterscheidung, ob nun die verbleibende Absorption bei hohen Anregungsenergiedichten durch nichtausbleichbare Verunreinigungen oder durch Excited-State-Absorptionen der F_2^- -Zentren selbst verursacht wird, beeinflußt nicht den ermittelten Fitwert für die Grundzustandsabsorption $\sigma_L = 1,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ (wie Abbildung 7.7 mit Kurven ② und gestr zeigt).

Die Referenzen [BIK97, IKM90, BIK96] führen eine Excited-State-Zweiphotonenabsorption $D_1 \rightarrow D_n$ ein und ermitteln aus Photodegradationsmessungen einen Wir-

kungsquerschnitt $\sigma_{\text{ex,L}}^{(2)} = 3,25 \times 10^{-51} \text{ cm}^4 \text{ s}$ dafür. Es wurde eine Degradationsrate $\phi_D \approx 1$ angenommen für die Reaktion: Ein Elektron wird abgegeben, ein F_2 -Zentrum bleibt zurück. Dieser kleine Wert zeigt für unser Experiment keinen Einfluß auf das nichtlineare Transmissionsverhalten. Ein um vier Größenordnungen höherer Wert von $\sigma_{\text{ex,L}}^{(2)} = 2 \times 10^{-47} \text{ cm}^4 \text{ s}$ konnte die experimentellen Daten fiten (Abbildung 7.4). Rechnet man diesen Wert zurück auf die Degradationsausbeute, ergibt sich der unwahrscheinlich niedrige Wert von $\phi_D \approx 1,6 \times 10^{-4}$.

Eine Einphotonenabsorption, die zur Ionisation von F_2^- - oder F_3^- -Farbzentren durch Abgabe eines Elektrons führt, wurde in [MFX01] vorgestellt. Unter Bestrahlung mit ultravioletttem Licht (200 nm – 400 nm) ergibt sich $\phi_D \approx 0,01$ für diese Reaktion [ArP89]. Nimmt man diesen Wert, kann man den Zweiphotonenwirkungsquerschnitt im angeregten Zustand abschätzen zu $\sigma_{\text{ex,L}}^{(2)} = 3,25 \times 10^{-49} \text{ cm}^4 \text{ s}$. Damit kann dieser Effekt nicht das beobachtete Transmissionsverhalten des Kristalls (K1) bewirken.

Wie die Absorptionsspektren des untersuchten Kristalls (K1) LiF:F_2^- zeigen, existiert bei der halben Laserwellenlänge von 527 nm eine starke Absorption wegen der N_1 und N_2 Bänder der F_4 -Zentren [TeT97, BDM00, SYT94]. Bei hohen Intensitäten steigt die Wahrscheinlichkeit stark an, daß diese Farbzentren zwei Photonen des Anregungslasers simultan absorbieren. Dieser Effekt erklärt das beobachtete Transmissionsverhalten sehr gut.

Das eingesetzte Modell ist an dieser Stelle vereinfacht, da die Grundzustandszweiphotonenabsorption nur durch einen konstanten Absorptionskoeffizienten beschrieben wird. Die folgende Abschätzung läßt darauf schließen, daß eine Entvölkerung des Grundzustands der F_4 -Zentren keinen starken Beitrag liefert. Man kann die Zahl der angeregten Zentren $N_{\text{ex,TPA}}$ durch die in diesem Prozeß absorbierte Photondichte $n_{\text{ph,TPA}}$ grob abschätzen. Wegen der Zweiphotonenabsorption ist $N_{\text{ex,TPA}} = 0,5 \cdot n_{\text{ph,TPA}} = \frac{w_{\text{abs,TPA}}}{2h\nu_L l}$. Bei der maximal erreichten Energiedichte ist $\frac{w_{\text{abs,TPA}}}{w_{0L}} \approx 0,17$ und damit $N_{\text{ex,TPA}} \approx 2,3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Aus Abbildung 6.3 liest man $\alpha(\text{F}_4) \approx 35 \text{ cm}^{-1}$ ab, unter Abschätzung eines Absorptionswirkungsquerschnitts $\sigma_{\text{abs}}(\text{F}_4) \approx 10^{-17}$ ergibt sich $N_0(\text{F}_4) = N_{0,\text{TPA}} \approx 3,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Damit ist die Teilchendichte $N_{0,\text{TPA}}$ im Grundzustand um eine Größenordnung höher als $N_{\text{ex,TPA}}$. Man kann letztendlich einen Zweiphotonenwirkungsquerschnitt angeben mit $\sigma_L^{(2)} = \frac{h\nu_L \alpha_L^{(2)}}{N_{0,\text{TPA}}} \approx 10^{-49} \text{ cm}^4 \text{ s}$.

8.2

Oszillatorstärke

In [GMW87] wurde die Oszillatorstärke (Grundlagen in Abschnitt 4.3) des 960 nm Absorptionsbands der LiF:F_2^- -Farbzentren aus der Smakula-Gleichung [Sma30] berechnet zu $f = 0,0065$ (siehe Anmerkungen zur Reaktion (8.1)).

Die beobachtete kurze Fluoreszenzlebensdauer $\tau_F = 74 \text{ ns}$ und die hohe Quantenausbeute $\phi_F = 0,49$ der $\text{D}_1 \rightarrow \text{D}_0$ -Emission der F_2^- -Zentren bei Zimmertemperatur lassen auf einen elektrisch-Dipol-erlaubten Übergang schließen. Elektrisch-Dipol-erlaubte Absorptionsübergänge von anderen Farbzentren in Lithiumfluorid zeigen jedoch größere Oszillatorstärken (beispielsweise ist für F_2^+ -Zentren $f_{\text{F}_2^+} = 0,2$ nach [GMW87]). Daher erscheint der bislang einzig angegebene Wert von $f = 0,0065$ zu

klein. Er liegt nahe an Oszillatorstärken von Paritäts-verboten und Spin-erlaubten Absorptionsbändern [Bal62, STK70, Tam99].

In dieser Arbeit ergibt sich aus dem Absorptionswirkungsquerschnitt eine Oszillatorstärke, die eine Größenordnung über dem bisher bekannten Wert liegt. Daher wird der Neutralisationsreaktion aus [GMW87] ein neues Reaktionsschema gegenübergestellt, um die Abweichung zu erklären.

Die Gleichung (4.22) aus Abschnitt 4.3 zur Berechnung der Oszillatorstärke benutzt die Lorentz-Lokalfeldkorrektur. Der richtige Korrekturfaktor kann für Lithiumfluorid abweichen [SmD72], jedoch sind experimentell nur das Absorptionswirkungsquerschnittsintegral und der Brechungsindex zugänglich. Mit einem Absorptionsintegral $\int_{\text{abs}} \sigma_{\text{abs}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 6,63 \times 10^{-14} \text{ cm}$ (diese Arbeit) ergibt sich unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen eine Oszillatorstärke von $f = 0,061 \pm 0,014$.

Die Oszillatorstärke ist nach Gleichung (4.22) direkt proportional zum Absorptionsintegral. Bei gegebener spektraler Form des Bandes (Gauss-Näherung) ist dadurch die Oszillatorstärke auch proportional zu einem bestimmten Absorptionswirkungsquerschnitt bei einer gleichbleibenden Wellenlänge. Damit können dann aus den in Tabelle 8.1 angegebenen Literaturwerten für Wirkungsquerschnitte auch Oszillatorstärken abgeleitet werden. Der Wert aus [LFD90] ist dabei zuvor um einen Faktor 2 korrigiert worden entsprechend den Bemerkungen aus dem vorigen Abschnitt. Die berechneten Werte für f liegen zwischen 0,038 und 0,094.

In [GMW87] wird die Reaktion (8.1) angegeben, um die dort beobachteten experimentelle Daten zu erklären: Nach einer Elektronenbestrahlung wurde innerhalb von 210 min die F_2^+ 630 nm Absorption komplett und die F_2^- 960 nm Absorption bis zur Hälfte zerstört, während sich die F_2 445 nm Absorption verstärkte. Es wurde der Schluß gezogen, daß die F_2^- -Zentren bei Zimmertemperatur Elektronen ins Leitungsband abgeben, die von den F_2^+ -Farbzentren eingefangen werden. In gleichem Maße werden dadurch beide Typen vernichtet, das bedeutet: Die Teilchendichten der im Prozeß (8.1) beteiligten F_2^+ und F_2^- sind gleich. Aus den quantitativen Änderungen der Absorptionen und theoretischen Überlegungen folgend, wurde die Oszillatorstärke berechnet. Die Darstellung in [GMW87] ist aber nicht vollständig.

[Lis92, BDG98, BDM00] berichten, daß neben F_2^- , F_3^- , F_2^+ , F_2^- und F-Zentren in Lithiumfluorid durch Bestrahlung mit Elektronen auch F_3^+ -Farbzentren entstehen. Nach [BFP97, Fow68, Lis92, BDG98, BDM00, MMN01] überlappen die Absorptionsbänder von F_2 (445 nm) und F_3^+ (448 nm) so stark, daß sie bei 300 K nicht voneinander unterschieden werden können. Aus Emissionsuntersuchung in [BDG98] weiß man, daß beide Absorptionsstärken vergleichbar groß sind. Daher wird vorgeschlagen, daß der beobachtete Anstieg der 445 nm Absorption auch auf eine F_3^+ -Zentrengenerierung hindeutet. Schon [Nah67] und später [Lis92] geben die Reaktion



an (die F_2^+ diffundieren zu den unbeweglichen F und bilden F_3^+). Der zusätzliche Reaktionskanal der F_2^+ -Farbzentrenzerstörung zeigt, daß die Teilchenzahldichte der beteiligten F_2^+ größer ist als die der F_2^- .

8.3

Fluoreszenz

Tabelle 8.2 listet die Fluoreszenzparameter auf, für die in der Literatur Vergleichswerte existieren. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen Daten sind zum Vergleich angegeben. Während die Fluoreszenzlebensdauern der früheren Arbeiten ähnliche Werte zeigen, wurde der Wert für den maximalen stimulierten Emissionswirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{em,max}}$ hier um einen Faktor von 2,1 höher bestimmt als in Referenz [BaM94] angegeben.

Parameter		Wert	Referenz
Quantenausbeute	ϕ_F	0,49	diese Arbeit
		0,28	[GMW87]
Fluoreszenzlebensdauer	τ_F	74 ns	diese Arbeit
		68 ns	[GMW87]
		55 ns	[BZP97]
Emissionswirkungsquerschnitt	$\sigma_{\text{em,max}}$	$3,6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$	diese Arbeit
		$1,7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$	[BaM94]

Tabelle 8.2: Literaturangaben von Emissionsparametern für LiF:F_2^- -Zentren bei Zimmertemperatur

Die beste Fitkurve für die experimentellen Daten der Weißlichtverstärkung war für eine verschwindende Excited-State-Absorption im Fluoreszenzgebiet gerechnet. Damit ist in diesem Bereich $\sigma_{\text{ex}}(\lambda) \approx 0$ und der effektive stimulierte Emissionswirkungsquerschnitt ist $\sigma_{\text{em,eff}}(\lambda) = \sigma_{\text{em}}(\lambda) - \sigma_{\text{ex}}(\lambda) \approx \sigma_{\text{em}}(\lambda)$. Die gewonnen Daten zeigen weiter, daß die X_1 Absorption unter den hier herrschenden experimentellen Bedingungen (Pikosekundenanregung) komplett ausbleichen, konsistent mit den Erkenntnissen aus der sättigbaren Absorption.

Die Fluoreszenzquantenausbeute der F_2^- ist mit $\phi_F = 0,49$ sehr hoch, insbesondere verglichen mit Nahinfrarotlaserfarbstoffen [KQK82]. Der nichtstrahlende Anteil der Deaktivierung des ersten angeregten Zustands geschieht mit hoher Wahrscheinlichkeit durch innere Konversion. Die Fluoreszenzlebensdauer organischer Farbstoffe im Sichtbaren, wie zum Beispiel Rhodamin 6G gelöst in Methanol mit $\tau_F = 3,9 \text{ ns}$ [PeL86], ist um eine Größenordnung kleiner als die von LiF:F_2^- -Farbzentren.

Die Einsatzmöglichkeiten als Infrarotlaser ergeben sich aus dem effektiven stimulierten Emissionswirkungsquerschnittsspektrum. Der maximale Wert für LiF:F_2^- ist mit $\sigma_{\text{em,eff,max}} = 3,6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ um einen Faktor 5 bis 10 kleiner als der bekannter Laserfarbstoffe (etwa IR26), andererseits aber sehr viel höher als der von NIR-Übergangsmetalllasern (beispielsweise $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ mit $1,44 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ [Koe99]) oder NIR-Seltene-Erd-Lasern (bekanntester ist Nd:YAG mit $6,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ [Pen88]).

Eine große spektrale Breite der Fluoreszenz ist Voraussetzung für einen weiten Abstimmbereich des Lasers [BaM94] oder die Erzeugung ultrakurzer Pulse [BBV86]. LiF:F_2^- zeigt mit $\Delta\lambda_F = 183 \text{ nm}$, $\Delta\tilde{\nu}_F = 1480 \text{ cm}^{-1}$, vergleichbare Werte zu organischen Laserfarbstoffen (zum Beispiel Rhodamin 6G mit 1230 cm^{-1} [PeL87]) und ist nur um einen Faktor 2,2 schmaler als Titan-Saphir mit 3230 cm^{-1} [PeL87]. Genauso

wie Ti:Sa oder Cr:Forsterit [PRN01] werden die Erzeugung von Harmonischen oder optische parametrische Prozesse eingesetzt [Sut96], um den Wellenlängenbereich auszuweiten und Emission vom mittleren Infrarot bis zum Ultravioletten zu erzielen [BaM94].

9

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die spektroskopische Charakterisierung von F_2^- -Farbzentren in Lithiumfluorid. Die Lasertätigkeit dieser Zentren im nahen Infrarot wurde schon häufig berichtet, ebenso der Einsatz als sättigbarer Absorber in passiv Gütegeschalteten Neodymlasern. Die spektroskopischen Daten, notwendig zum quantitativen Verständnis der Effekte, waren jedoch nicht vollständig bekannt oder fehlerhaft.

Die Untersuchungen wurden an einem $LiF:F_2^-$ -Laserkristall durchgeführt. Das Absorptionskoeffizientenspektrum $\alpha(\lambda)$ dieses Kristalls diente zur Identifizierung der enthaltenen Farbzentren, da der Herstellungsprozeß es nicht erlaubt, eine Spezies separiert zu erzeugen. Die Höhen und Lagen der Absorptionsbandenmaximas von R_2 (F_3), M (F_2 , F_3^+), N_1 und N_2 (F_4), F_3^- , F_2^- , X_1 , sowie bei 3150 nm, wurden bestimmt. Die Bänder der F_3^- -, F_2^- - und X_1 -Zentren wurden mit Gauss-Verteilungen genähert.

Aufgrund der Unkenntnis der Farbzentrenteilchendichten ist man nicht in der Lage, durch lineare Transmissionmessungen alleine den Absorptionswirkungsquerschnitt σ und die Teilchenzahldichte N_0 der F_2^- zu ermitteln. Man benutzt eine kombinierte Bestimmung durch Messung des nichtlinearen Transmissionsverhaltens bei sättigbarer Absorption mit Hilfe eines Pikosekunden-Neodymglasslasers.

Ein Modell für die Absorptionsdynamik (Termschema des Dublettensystems mit Übergängen zwischen den Energieniveaus) wurde entwickelt, um damit die Experimente numerisch zu simulieren. Daraus extrahiert man den Absorptionswirkungsquerschnitt σ_L , die Teilchendichte N_0 und den Excited-State-Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_{ex,L}$ der F_2^- -Farbzentren. Der Abfall der Transmission bei hohen Intensitäten wurde durch die Zweiphotonenabsorption $\alpha_L^{(2)}$ von F_4 -Zentren im Kristall erklärt.

Aus der Kenntnis des Absorptionswirkungsquerschnitts σ_L bei einer Wellenlänge λ_L und der spektralen Form der Absorption aus dem Absorptionskoeffizientenspektrum $\alpha(\lambda)$ kann das Grundzustandsabsorptionswirkungsquerschnittsspektrum $\sigma_{abs}(\lambda)$ der $LiF:F_2^-$ -Zentren und die Oszillatorstärke f des $D_0 \rightarrow D_1$ -Übergangs berechnet werden, der offenbar elektrisch-Dipol-erlaubt ist.

Die Fluoreszenz des $LiF:F_2^-$ -Kristalls wurde spektral und zeitlich aufgelöst detektiert. Daraus konnten die Fluoreszenzquantenverteilung $E_F(\lambda)$, die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F , der Fluoreszenzpolarisationsgrad $P_F(\lambda)$ (und damit die Reorientierungszeit τ_{or} der Übergangsdipolmomente) und die Fluoreszenzlebensdauer τ_F direkt bestimmt werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist sehr hoch, verglichen mit organischen Farbstoffen im infraroten Spektralbereich.

Weiterführende Rechnungen führten neben der strahlenden Lebensdauer τ_{rad} des D_1 -Zustands auch zum stimulierten Emissionswirkungsquerschnittsspektrum $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$ der F_2^- -Zentren.

Nichtlineare Weißlichtverstärkungsmessungen unter Pikosekundenlaseranregung ergaben in der Auswertung durch numerische Simulationen, daß es keine Anzeichen für eine Excited-State-Absorption im Fluoreszenzgebiet gibt. Das Spektrum des effektiven stimulierten Emissionswirkungsquerschnitts $\sigma_{\text{em,eff}}(\lambda)$, des entscheidenden Parameters für Lasertätigkeit, wurde aus den Verstärkungsexperimenten abgeleitet.

Abschließend faßt Tabelle 9.1 alle ermittelten Zahlenwerte der spektroskopischen Daten zusammen.

Parameter		Wert
<i>Absorption</i>		
Laserwellenlänge	λ_L	1054 nm
Lage des Absorptionsmaximums	$\lambda_{\text{abs,max}}$	960 nm
Absorptionswirkungsquerschnitt	σ_L	$(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$
	$\sigma_{\text{abs,max}}$	$(4,1 \pm 1) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$
Teilchenzahldichte	N_0	$3,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Sättigungsenergiedichte	$w_{L,\text{sat}}$	$7,25 \text{ mJ cm}^{-2}$
Oszillatorstärke	f	$0,061 \pm 0,014$
Excited-State-Absorption	$\sigma_{\text{ex,L}}$	$2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$
	$\sigma_{\text{ex,h}}$	$1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$
Excited-State-Relaxationszeit	τ_{ex}	60 fs (angenommen)
Excited-State-Zweiphotonenabsorption	$\sigma_{\text{ex,L}}^{(2)}$	$3,25 \times 10^{-49} \text{ cm}^4 \text{ s}$
Zweiphotonenabsorption der F_4 -Zentren	$\alpha_L^{(2)}$	$1,2 \times 10^{-12} \text{ cm W}^{-1}$
<i>Emission</i>		
Fluoreszenzquantenausbeute	ϕ_F	$0,49 \pm 0,03$
Fluoreszenzpolarisationsgrad	P_F	$0,41 \pm 0,01$
Fluoreszenzlebensdauer	τ_F	$(74 \pm 3) \text{ ns}$
strahlende Lebensdauer	τ_{rad}	$(151 \pm 15) \text{ ns}$
Lage des Emissionsmaximums	$\lambda_{\text{em,max}}$	1130 nm
Emissionswirkungsquerschnitt	$\sigma_{\text{em,max}}$	$(3,6 \pm 0,2) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$
effektiver Emissionswirkungsquerschnitt	$\sigma_{\text{em,eff,max}}$	$(3,6 \pm 0,2) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$

Tabelle 9.1: Ermittelte spektroskopische Daten für LiF:F_2^- -Farbzentren im allgemeinen und den untersuchten Kristall (K1) im besonderen (Zusammenfassung)

A

IR26

Im Kapitel 5 und im Anhang B wird berichtet, daß für die Energiedichtemessung bei Absorption und Emission ein geeigneter langsamer sättigbarer Absorber notwendig ist. Ebenso muß ein Laserfarbstoff mit bekannten Fluoreszenzdaten als Referenzstandard für die Absolutmessung der Quantenausbeute mit Hilfe des vorgestellten Verfahrens zur Verfügung stehen. Beides wurde durch den Einsatz des Laserfarbstoffs IR26 bewerkstelligt. Die bisher noch fehlenden spektroskopischen Daten wurden im Rahmen dieser Arbeit ermittelt. Eine Zusammenstellung aller relevanten Charakteristika in Tabelle A.1 schließt diesen Anhang ab.

A.1

Beschreibung

Der Infrarotlaserfarbstoff IR26, Summenformel $C_{40}H_{30}O_4S_2Cl_2$, hat ein Molekulargewicht von $709,70 \text{ g mol}^{-1}$. Seine Struktur ist in Abbildung A.1 wiedergegeben. Das dunkelgrüne, kristalline Pulver löst sich gut in organischen Lösungsmitteln. Neben Benzylalkohol wird vor allem 1,2-Dichlorethan eingesetzt. IR26 kann unter dem Namen LC1080 bei *Lambdachrome Laser Dyes, Göttingen* bezogen werden.

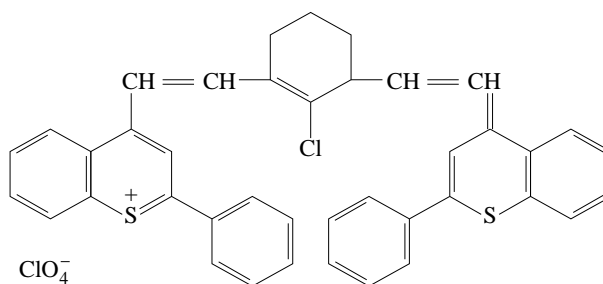


Abbildung A.1: Strukturformel des Infrarotlaserfarbstoffs IR26. Entnommen aus [Bra97].

Angewendet wird der Farbstoff als aktives Medium in (Nd:YAG) synchron-gepumpten Farbstofflasern, abstimmbar von 1200 nm bis 1320 nm. Er dient als sättigbarer Absorber für Nd:YAG-Laser [Bra97]. Die Photostabilität ist dabei um einen Faktor 10^4 höher als die des schnellen sättigbaren Absorbers Kodak A9860, der im Pikosekundenlasersystem eingesetzt wird (siehe Abschnitt B.1.1) [Sei83].

A.2

Absorption und Emission

Das schon bekannte Absorptionswirkungsquerschnittspektrum von IR26 gelöst in 1,2-Dichlorethan (abgekürzt: IR26/DCE) ist zusammen mit dem Emissionsspektrum in Abbildung A.2 zu sehen, das nach den in Abschnitten 4.5.1 und 5.4 vorgestellten Verfahren vermessen wurde.

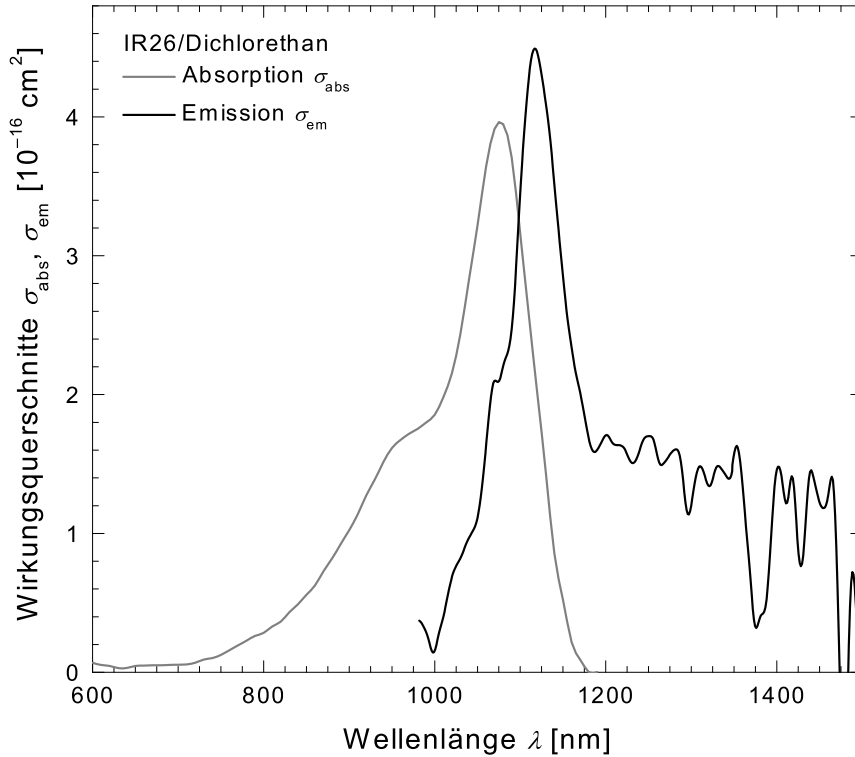


Abbildung A.2: Wirkungsquerschnittsspektren von Absorption und Emission des Laserfarbstoffs IR26 gelöst in 1,2-Dichlorethan. Absorptionsspektrum entnommen aus [Bra97]. Emissionsspektrum im Rahmen dieser Arbeit gemessen.

Das Maximum der Absorption $\sigma_{\text{abs,max}} = 3,95 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ liegt bei 1080 nm. Bei der Wellenlänge der Laserexperimente $\lambda_L = 1054 \text{ nm}$ ist der Wirkungsquerschnitt auf etwa 90% abgefallen [Sei83, Bra97] und ist $\sigma_{\text{abs}}(\lambda_L) = 3,4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$.

Der Emissionswirkungsquerschnitt wird aus dem Spektrum der Fluoreszenzquantenverteilung ermittelt [KQK82, HPP99]. Das Maximum der Emission findet man bei 1120 nm. Der langwellige Teil des Spektrums ist stark verrauscht, da die Messung der Quantenverteilung dort aufgrund der sehr geringen Fluoreszenzquantenausbeute $\phi_F = 0,0014$ großen Fehlereinflüssen unterworfen ist. Die aufgenommene Quantenverteilung sowie der Fluoreszenzpolarisationsgrad werden in Abbildung A.3 gezeigt.

Die Fluoreszenzdaten ermöglichen den Einsatz als Referenzstandard im Emissionsgebiet des LiF:F_2^- -Kristalls. Das ist eine Voraussetzung der Bestimmung der Quantenausbeute des untersuchten Kristalls [KQK82, HPP99].

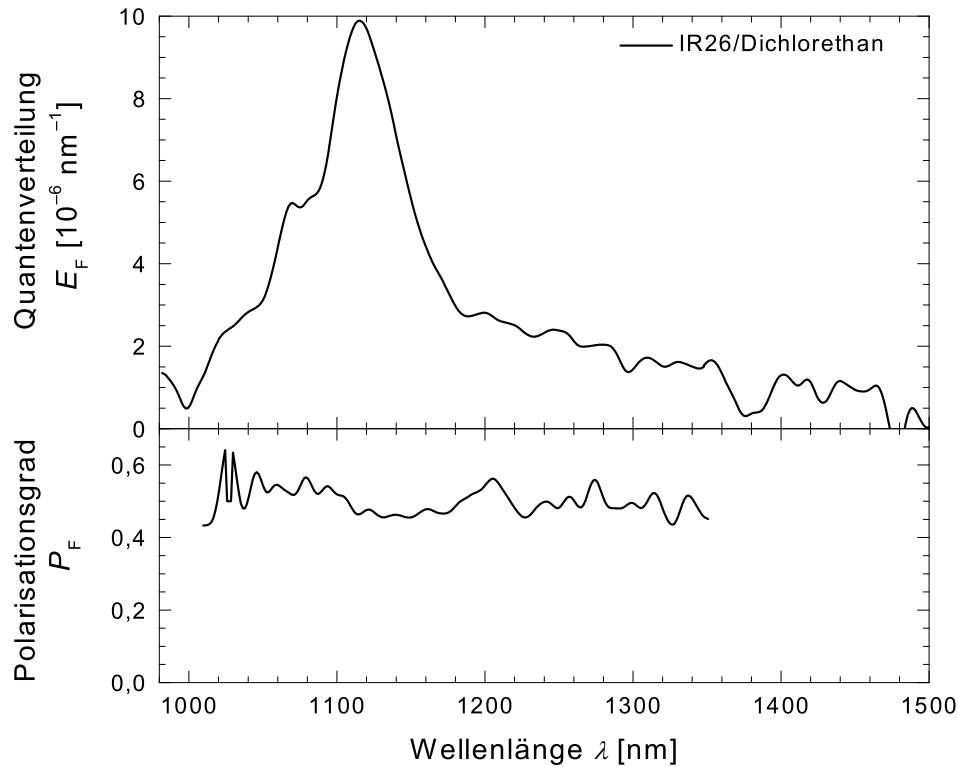


Abbildung A.3: Fluoreszenzquantenverteilung (oben) und -polarisationsgrad (unten) des Infrarotfarbstoffs IR26 gelöst in 1,2-Dichlorethan

A.3

Sättigbare Absorption und Energiedichtemessung

Die Messung der Energiedichte der Anregungslichtpulse am Probenort erfolgt durch sättigbare Absorption eines Laserfarbstoffs mit bekanntem Absorptionswirkungsquerschnitt, Excited-State-Absorptionswirkungsquerschnitt und Fluoreszenzlebensdauer (Absorptionserholzeit). Gegenüber der direkten Messung von Energie und Strahlquerschnitt hat diese Methode den Vorteil, daß bei einem langsamen sättigbaren Absorber (Pumpimpulsdauer kurz verglichen mit der Absorptionserholzeit) die Energietransmission praktisch unabhängig von der Strahlgröße ist [GrP84]. So muß während der Experimente nur eine Transmission gemessen werden, um die Energiedichte zu bestimmen.

Eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau_F = 22 \text{ ps} \gg \Delta t_L = 6 \text{ ps}$ macht IR26 zum geeigneten Kandidaten. Da die Excited-State-Absorption bislang unbekannt war, wurde eine sättigbare Absorptionsmessung an diesem Farbstoff durchgeführt (siehe auch Abschnitte 4.8 und 5.3). Das Experiment ist in Abbildung A.4 dargestellt.

Wie schon beschrieben, wird die nichtlineare Transmission durch die IR26-Probe gemessen mit Hilfe der Photodioden PD3 und PD1. Zur Intensitätskalibrierung wurde dazu der schnelle sättigbare Absorber Kodak A9860 verwendet, dessen Transmission durch die Photodioden PD2 und PD1 gegeben ist; die Intensitäts-Transmissionskurve dieses Farbstoffes ist in [PLL72] zu finden.

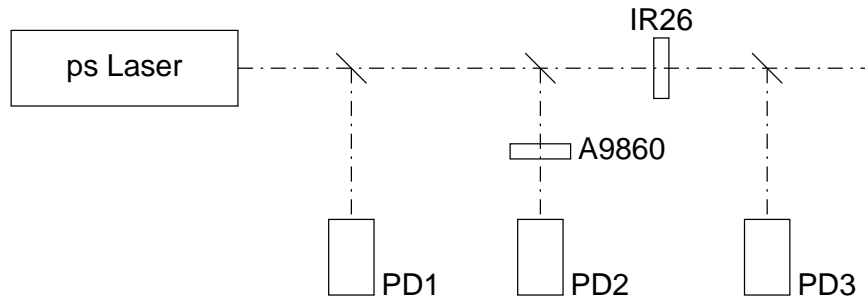


Abbildung A.4: Experiment zur Bestimmung der Excited-State-Absorption von IR26. Aufbau zur Messung der nichtlinearen Transmission. ps Laser siehe Abschnitt B.1.1. PD1/2/3 Photodioden mit S1-Charakteristik, siehe Abschnitt B.2.1. A9860 Küvette 1 mm mit Farbstoff Kodak A9860 gelöst in 1,2-Dichlorethan, $T_0 = 0,17$. IR26 Küvette 1 mm mit IR26/DCE, $T_0 = 0,02$.

Ein theoretisches Modell (Termschema) zusammen mit numerischen Berechnungen erlaubt es, die gewonnen experimentellen Daten zu fiten und daraus die Excited-State-Absorption zu entnehmen [PBD92, HSG00]. Abbildung A.5 zeigt die experimentellen Daten (graue Punkte) zusammen mit der theoretischen Kurve des besten Fits; deren Lage bei hohen Intensitäten (Energiedichten) ist durch die Excited-State-Absorption festgelegt.

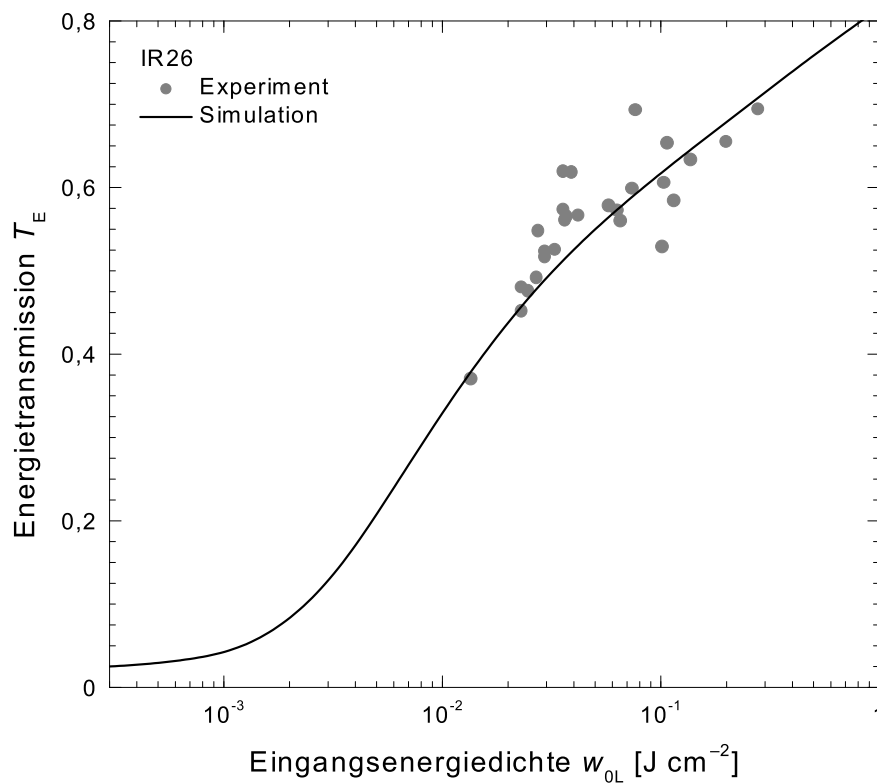


Abbildung A.5: Energiedichtekalibrierung des Infrarotfarbstoffs IR26 in 1,2-Dichlorethan. Küvettenlänge 1 mm, Kleinsignaltransmission $T_0 = 0,02$. Graue Punkte: Gemessene Daten. Durchgezogene Kurve aus Theorie, siehe Text.

Die durchgezogene Kurve aus Abbildung A.5 erhält man für folgende bekannte Größen: Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_L = 3,4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ und Absorptionserholzeit $\tau_F = 22 \text{ ps}$, sowie für die Fitparameter: Excited-State-Absorption $\sigma_{\text{ex}} = 4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, Reorientierungszeit $\tau_{\text{or}} = 130 \text{ ps}$ und Excited-State-Lebensdauer $\tau_{\text{ex}} = 60 \text{ ps}$ [PBD92]. Diese Kurve wird zur Energiedichtemessung bei den Experimenten an den Lithiumfluorid-Farbzentrenkristallen verwendet.

A.4

Ergebnisse

Tabelle A.1 listet alle bekannten und gewonnen spektroskopischen Daten von IR26 in Dichlorethan auf.

Parameter		Wert	Referenz
Absorptionsmaximum	$\lambda_{\text{abs,max}}$	1080 nm	[Bra97]
Absorptionswirkungsquerschnitt	$\sigma_{\text{abs,max}}$	$3,95 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$	[Bra97]
	σ_L	$3,4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$	[Bra97]
Excited-State-Absorption	σ_{ex}	$4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$	diese Arbeit
Fluoreszenzmaximum	$\lambda_{\text{em,max}}$	1120 nm	diese Arbeit
Fluoreszenzlebensdauer	τ_F	$22 \text{ ps} \pm 1,5 \text{ ps}$	[Sei83]
strahlende Lebensdauer	τ_{rad}	$15,7 \text{ ps} \pm 0,2 \text{ ns}$	diese Arbeit
Reorientierungszeit	τ_{or}	130 ps	diese Arbeit
Fluoreszenzquantenausbeute	ϕ_F	$0,0014 \pm 0,0001$	diese Arbeit

Tabelle A.1: Zusammenstellung der spektroskopischen Daten für IR26 gelöst in 1,2-Dichlorethan. Index L bezeichnet Laserwellenlänge $\lambda_L = 1054 \text{ nm}$ des Pikosekundenlasers.

Die Berechnung der Emissionsparameter strahlende Lebensdauer und Fluoreszenzquantenausbeute aus dem S_0 - S_1 -Absorptionsintegral und der Fluoreszenzquantenverteilung ist in Abschnitt 4.6 erläutert.

B

Experimentelle Details

In diesem Anhang werden alle experimentellen und technischen Details zusammengestellt. Neben Angaben zu den verwendeten Lasersystemen und den eingesetzten Detektoren findet man hier vor allem genauere Skizzen der optischen Meßaufbauten für Absorptions- und Fluoreszenzmessungen. Während im Kapitel 5 das Hauptaugenmerk auf den prinzipiellen Funktionsweisen liegt, sind hier nun ergänzende und ausführlichere Beschreibungen gegeben.

B.1

Lasersysteme

B.1.1

Pikosekunden-Neodymglaslaser

Der Pikosekundenlaser ist ein System von *JK-Lasers*, das aus Oszillator, Einzelpulsselektion und Verstärker besteht (Abbildung B.1) [ScP90].

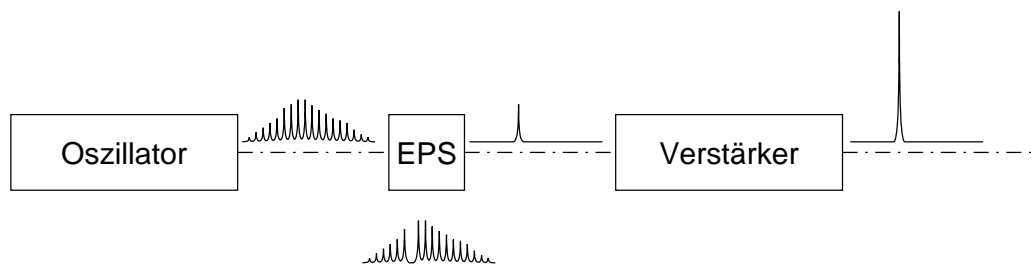


Abbildung B.1: Prinzipieller Aufbau des Pikosekunden-Neodymglaslasers. EPS Einzelpulsselektion. Pulszug, Einzelpuls und verstärkter Einzelpuls angedeutet. Erklärung der einzelnen Komponenten siehe Text.

Der Blitzlampen-gepumpte Oszillator hat als aktives Medium einen Neodym:Phosphat-Glasstab. Er wird aktiv durch einen akustooptischen Modulator und passiv durch den schnellen sättigbaren Absorber Kodak A9860 Moden-gekoppelt. Aus den emittierten Pulszügen (Wellenlänge $\lambda_L = 1054 \text{ nm}$, Einzelpulsdauer $\Delta t_L = 6 \text{ ps}$) wird mittels einer Kerrzelle [LBK70] ein Einzelpuls selektiert; die Ansteuerung dieses elektrooptischen Schalters geschieht durch die Lasertriggerung einer Funkenstrecke.

Der einzelne Pikosekundenlichtpuls wird in einem ebenfalls Blitzlampen-gepumpten Neodym:Phosphat-Glasverstärkerstab im Doppeldurchgang bis zu Einzelpulsenergien von $E_{L,ss} \leq 4$ mJ verstärkt. Die Repetitionsrate beträgt 0,06 Hz. Die Pikosekundeneinzelpulse sind räumlich und zeitlich Gauss-förmig.

B.1.2

Femtosekundenlasersystem

Der *Spectra-Physics Hurricane X10* ist ein vollintegriertes Femtosekundenlasersystem. Er besteht aus einem *Mai Tai* Titan-Saphir-Oszillator, der von einem diodengepumpten Dauerstrichfestkörperlaser (Intracavity frequenzverdoppelt) mit 532 nm angetrieben wird; der Seedlaser liefert bei einer fest eingestellten Wellenlänge von $\lambda_L = 800$ nm eine durchschnittliche Leistung von 700 mW, eine Pulsdauer von $\Delta t_L < 100$ fs und eine Repetitionsrate von 80 MHz. Die Femtosekundenpulse werden anschließend gestretched, in einem regenerativen Verstärker in ihrer Energie erhöht, um letztendlich wieder zeitlich komprimiert zu werden. Der Verstärker erhält seine Energie aus einem ebenfalls eingebauten *Evolution*, das ist ein Kilohertz, intern frequenzverdoppelter, diodengepumpter Nd:YLF-Laser. Das Gesamtsystem liefert:

- Wellenlänge $\lambda_L = 800$ nm
- Pulsdauer $\Delta t_L < 140$ fs
- Repetition 1 kHz
- Energie $E_L > 750$ μ J

Durch einen optischen parametrischen Verstärker *Spectra-Physics OPA-800C* wird ein Wellenlängenbereich von 300 nm bis 10 μ m erschlossen. Dazu muß das im OPA erzeugte Signal- und Idlerlicht mit Hilfe unterschiedlicher Kristalle verdoppelt ($2\omega_s$, $2\omega_i$) oder vervierfacht werden ($4\omega_s$, $4\omega_i$); ebenso sind Optionen für Summen- ($\omega_p + \omega_s$, $\omega_p + \omega_i$) und Differenzfrequenzmischung ($\omega_s - \omega_i$) vorhanden.

Für das Fluoreszenzlebensdauerexperiment wurden 960 nm eingestellt. Diesen Wellenlängenbereich (800 nm – 1200 nm) erreicht man durch Frequenzverdoppelung des Idlerlichts $2\omega_i$. Die Pulsenergien betragen hier etwa 1 – 10 μ J, die Pulsdauern sind $\Delta t_{L,OPA} \leq 140$ fs.

B.2

Detektoren

B.2.1

Photodioden

Folgende Photodioden wurden eingesetzt:

- Vakuumphotodioden mit S1-Charakteristik, typischerweise im infraroten Spektralbereich um 1000 nm sensitiv, Wellenlängenbereich 400 nm – 1200 nm, Typ *Valvo XA 1003*, Vorspannung +2 kV, Anstiegszeit etwa 700 ps

- schnelle Germanium-Photodiode, bei Raumtemperatur betrieben, Wellenlängenbereich 800 nm – 1800 nm, maximale Empfindlichkeit bei 1550 nm, Typ *EG&G Judson J16-18A-R250U-LC*, Vorspannung bis –10 V, Anstiegszeit etwa 1 ns, aktive Fläche 1 mm²

Die Photodioden wurden zur Signalaufnahme mit digitalen Speicheroszilloskopen verbunden vom Typ *LeCroy DSO 9361C Dual*, Bandbreite 300 MHz, Abtastrate 2,5 Gs/s oder *LeCroy DSO 9360 Dual*, Bandbreite 600 MHz, Abtastrate 5 Gs/s.

B.2.2

Diodenarrays

Es stand ein *Diodendetektorsystem XMCD/XSAM* der Firma *IKS Optoelektronik Meßgeräte GmbH, 47918 Tönisvorst*, Vertrieb durch *Polytec, 76337 Waldbronn* zur Verfügung. Das System besteht aus einem *Controller XSAM-03-DD # 941115.01*, an den zwei Detektorköpfe angeschlossen werden können. Der Controller wird mittels einer IEEE-488 Schnittstelle mit einem Computer verbunden. Der eingesetzte Rechner war ein *Acer Power 486DX2/66* mit einem *INES IEEE Adapter*. Die Software *XLAB* in der Version 3.00 von 1995 wurde zum Betrieb des Controllers und zur Meßwerterfassung und Vorauswertung benutzt.

Für Absorptions- und Fluoreszenzmessung wurden zwei unterschiedliche Detektorköpfe verwendet (je doppelt vorhanden), deren Daten in Tabelle B.1 zusammengestellt sind.

	UV-VIS	IR
Detektor	<i>XMCD 1024-S</i>	<i>XMCD 256-IR-SU</i>
Diodenmaterial	Si	InGaAs
Spektralbereich	180 nm – 1100 nm	800 nm – 1650 nm
Anzahl Dioden	1024	256
Geometrie der Einzeldioden	25 µm × 2,5 mm	30 µm × 0,1 mm
Diodenabstand	25 µm	50 µm

Tabelle B.1: Technische Daten der *Polytec XMCD* Diodenarrays und des Controllers *XSAM*.

Während der Siliziumdetektor mit 2,5 mm Zeilenhöhe und nahtlos angereihten Dioden einfach zu handhaben ist, ist die Justage des Indium-Gallium-Arsenid-Detektors schwierig.

Beim Betrieb der Diodenarrays zusammen mit dem im Einzelschuß laufenden Pikosekundenlasersystem (siehe Abschnitt B.1.1) müssen die Detektoren mit den Laserpulsen synchronisiert werden, wie in Abbildung B.2 gezeigt.

Das bedeutet im einzelnen: Intern werden vom Controller gesteuert im Wartezustand zyklisch Idle-Scans mit einer Dauer von 30 ms durchgeführt. Dieser interne Takt ist außen nicht zugänglich. Während des Idle-Scans erfolgt nun ein externer Trigger (per Hand ausgelöst). Der Controller wartet den laufenden Scan ab (Dauer unbekannt 0 ms – 30 ms) und beginnt dann mit dem Spektrenaufnahmeverfahren. Es erfolgt

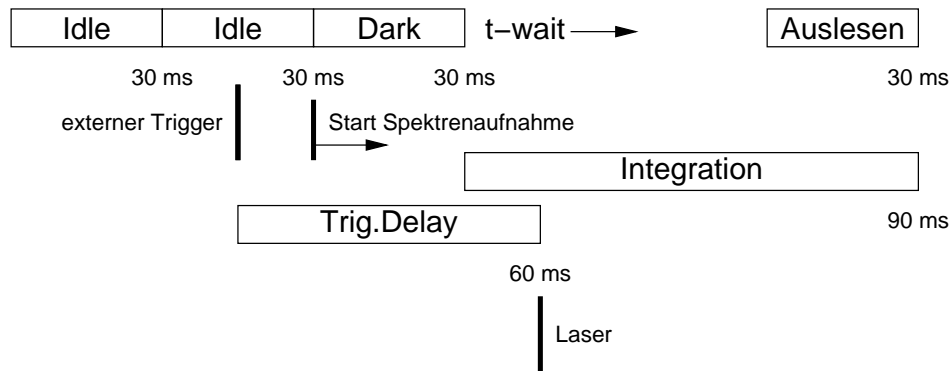


Abbildung B.2: Zeitablaufdiagramm der Synchronisation der Diodenarrays zum Pikosekundenlaser im Einzelschußbetrieb. Scans dauern 30 ms. Darstellung für Softwareeinstellung: Dunkelspektrum immer.

ein Scan zur Aufnahme des Dunkelspektrums (Dark 30 ms). Anschließend wird t_{wait} gewartet, so daß die in der Software einstellbare Integrationsdauer abzüglich der 30 ms des Auslesescans der Wartezeit entspricht: $t_{\text{t-wait}} = t_{\text{Integration}} - 30 \text{ ms}$. Der Laserpuls muß nun innerhalb dieser Wartezeit erfolgen, möglichst zu Beginn des Fensters. Daher werden elektronisch zuerst die Diodenarrays getriggert, ehe mittels eines externen Verzögerers (Trig.Delay) der Laser ausgelöst wird. Die eingezeichneten $t_{\text{Trig.Delay}} = 60 \text{ ms}$ und $t_{\text{Integration}} = 90 \text{ ms}$ waren optimal für die InGaAs-Detektoren. Laut Firmenangaben liegt der exakte interne Takt für die Si-Arrays bei 35 ms, für die InGaAs-Arrays bei 28,8 ms.

B.3

Aufbau der einzelnen Messungen

B.3.1

Transmissionsmessung

Neben dem kommerziellen Zweikanalspektralphotometer wurde ein eigens aufgebauter Transmissionsmeßplatz benutzt, dessen Anordnung in Abbildung 5.2 (Abschnitt 5.2) schon detailgetreu wiedergegeben ist. Folgende optische Komponenten wurden verwendet (Bezeichnungen aus Abbildung 5.2):

- La Halogenwolframlampe *Osram Halogen Photo Optic Lamp Xenophot HLX 64655*, 24 V, 250 W, luftgekühlt
- L1 Bikonvexsammellinse mit $f = +100 \text{ mm}$, $\varnothing = 40 \text{ mm}$
- A Apertur, Schlitzblende mit senkrechter Öffnung, Spaltbreite 0,1 mm
- L2 Bikonvexsammellinse mit $f = +120 \text{ mm}$, $\varnothing = 40 \text{ mm}$
- Kristall Kristalle (K1) und (K6), (K1) in unterschiedlichen Dicken
- L3 Bikonvexsammellinse mit $f = +150 \text{ mm}$, $\varnothing = 40 \text{ mm}$
- F unterschiedliche Neutralglasfilter

- L4 Achromatische Zweiglas-Bikonvexsammellinse mit $f = +100$ mm, $\varnothing = 40$ mm
- Sp Spektrograph Typ *B&M*, Gitter mit Auflösung 147 Linien/mm, Blaze-
winkel unbekannt, Länge 200 mm, Eintrittsspalt 0,5 mm
nicht eingezeichnet: Diodenarray Si-Diodenzeilen mit 1024 Dioden, siehe
Abschnitt B.2.2 sowie Anschluß an Controller, siehe Abschnitt B.2.2

Die Abstände der Linsen werden so eingestellt, daß sich am Ort der Apertur A ein Zwischenbild der Glühwendel der Halogenlampe La erzeugen läßt. Der so optimal beleuchtete Spalt dient als eigentliche Lichtquelle und wird an den Ort der Probe abgebildet. Das transmittierte Licht wird gesammelt und parallel zur Linse L4 geführt, die auf den Eintrittsspalt des Spektrographen Sp fokussiert.

Im Laufe der Messungen wurde das Gitter ersetzt durch ein hochauflösendes mit 600 Linien/mm. Damit hat man eine rechnerische Auflösung des Spektrographen von 0,156 nm/Diode und kann damit etwa 160 nm des Spektrums abdecken. Man mißt in mehreren überlappenden Bereichen von 330 nm (untere Grenze der Lampenemission und Detektionsschwelle) bis 630 nm (Anschluß ans kommerzielle Spektrophotometer).

B.3.2

Sättigbare Absorption

Eine schematische Darstellung der sättigbaren Absorption oder Ausbleichmessung gibt Abschnitt 5.3 (Abbildung 5.3). In der hier folgenden Abbildung B.3 mit einer Skizze des Experiments werden die im Anschluß aufgezählten Bezeichnungen benutzt:

- ps Laser siehe Abschnitt B.1.1
- HWP1 Halbwellenplättchen $\frac{\lambda}{2}$ @ 1054 nm; Drehung der linearen Polarisati-
on des Lasers von horizontal auf vertikal (s-pol)
- F variable Kombination aus Neutralglasfiltern plus RG850
- L unterschiedliche Linsen von $f = +1000$ mm, $\varnothing = 72$ mm bis $f =$
 $+500$ mm, $\varnothing = 40$ mm
- KP Keilplatte aus BK7-Glas, Keilwinkel 1° mit $d = 5$ mm, $\varnothing = 40$ mm
- AP Auskoppelplatte aus BK7-Glas mit $d = 2$ mm, $\varnothing = 40$ mm, plan-
parallel
- SA Sättigbarer Absorber IR26 in Dichlorethan; Küvette mit $l = 1$ mm,
Kleinsignaltransmission $T(1054 \text{ nm}) = 0,02$
- PD1/2/3 Vakuumphotodioden, siehe Abschnitt B.2.1
- DO Anschluß an Digitaloszilloskop, siehe Abschnitt B.2.1
- Kristall $\text{LiF:F}_2^-(\text{K1})$ Kristall, durchstrahlte Länge $l = 30$ mm
alternativ:
- HWP2 Halbwellenplättchen $\frac{\lambda}{2}$ @ 1054 nm; Drehung der linearen Polarisati-
on des Lasers von vertikal auf horizontal (p-pol)
- Kristall $\text{LiF:F}_2\text{F}_3^+(\text{K6})$ Kristall, durchstrahlte Länge $l = 40$ mm durch
Brewsterflächen

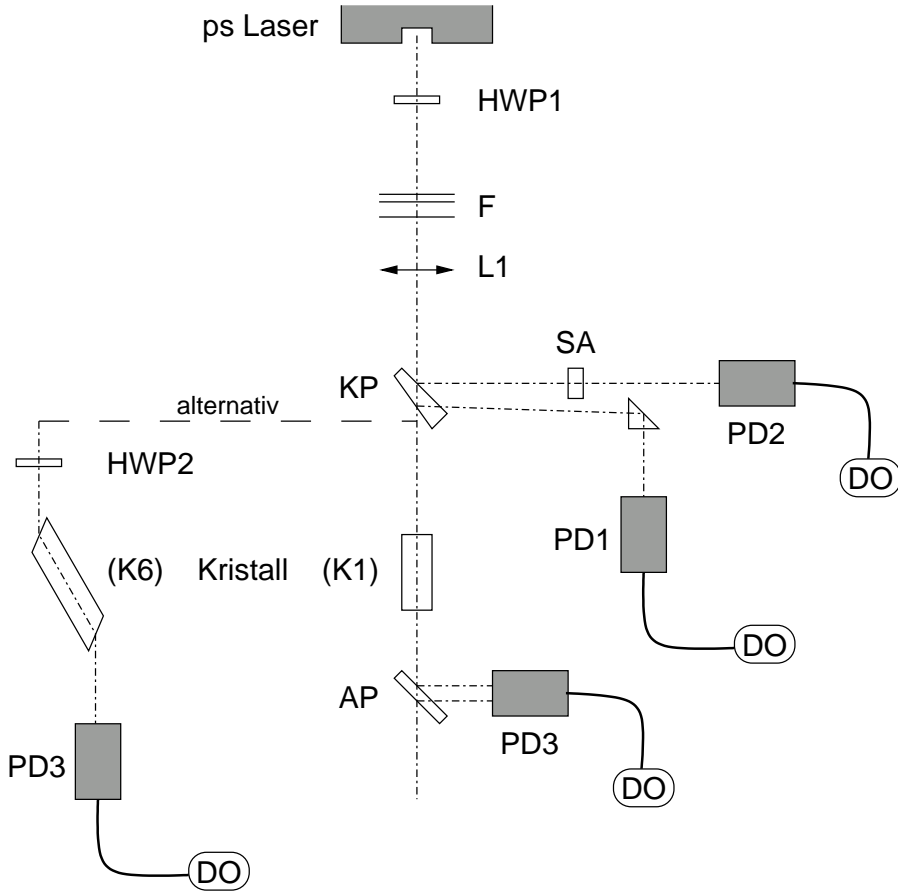


Abbildung B.3: Experimenteller optischer Aufbau der sättigbaren Absorptionsmessung am Kristall (K1) LiF:F_2^- . Bezeichnungen sind im Text erläutert.

Die Anregungsenergie-dichte am Ort der Probe wird sowohl durch die Kombination von Neutralglasfiltern F zur Strahlabschwächung, als auch durch den Gebrauch unterschiedlicher Linsen L sowie Variation des Abstands $a_{L \leftrightarrow \text{Kristall}}$ verändert. So kann ein weiter Bereich von $w_{0L} = 10^{-5} \text{ J cm}^{-2}$ bis 3 J cm^{-2} abgedeckt werden. Die Energiedichte wird mit Hilfe des sättigbaren Absorbers SA und den beiden Photodioden $PD1/2$ gemessen (siehe Abschnitt A.3). Wichtig ist, daß für die Abstände $a_{L \leftrightarrow \text{Kristall}} = a_{L \leftrightarrow SA}$ gilt; damit ist am Ort der Küvette mit IR26/DCE die aus der Eichkurve ermittelte Energiedichte multipliziert mit dem Auskoppelfaktor des Elements KP (BK7-Glas, s-polarisiert) gleich der am Kristall.

Die Form und Beschaffenheit des Kristalls (K6) $\text{LiF:F}_2\text{F}_3^+$ (siehe Abschnitt 5.1) ermöglicht es nicht, die gleiche durchstrahlte Länge bei senkrechten Oberflächen zu erzielen wie beim Kristall (K1) LiF:F_2^- . Daher muß wegen des Kristallschnitts im Brewsterwinkel der Aufbau des Experiments modifiziert werden, wie im linken Teil von Abbildung B.3 gezeichnet. Die Pumplaserpolarisation wird dazu aus technischen Gründen wieder auf horizontal gedreht (Halbwellenplatte $HWP2$).

B.3.3

Fluoreszenz

Die Abbildung B.4 ist nahezu identisch mit Abbildung 5.4 in Abschnitt 5.4; nur die letzte fokussierende Linse vor dem Spektrographen ist durch die tatsächlich aufgebaute Kombination aus zwei Zylinderlinsen ersetzt.

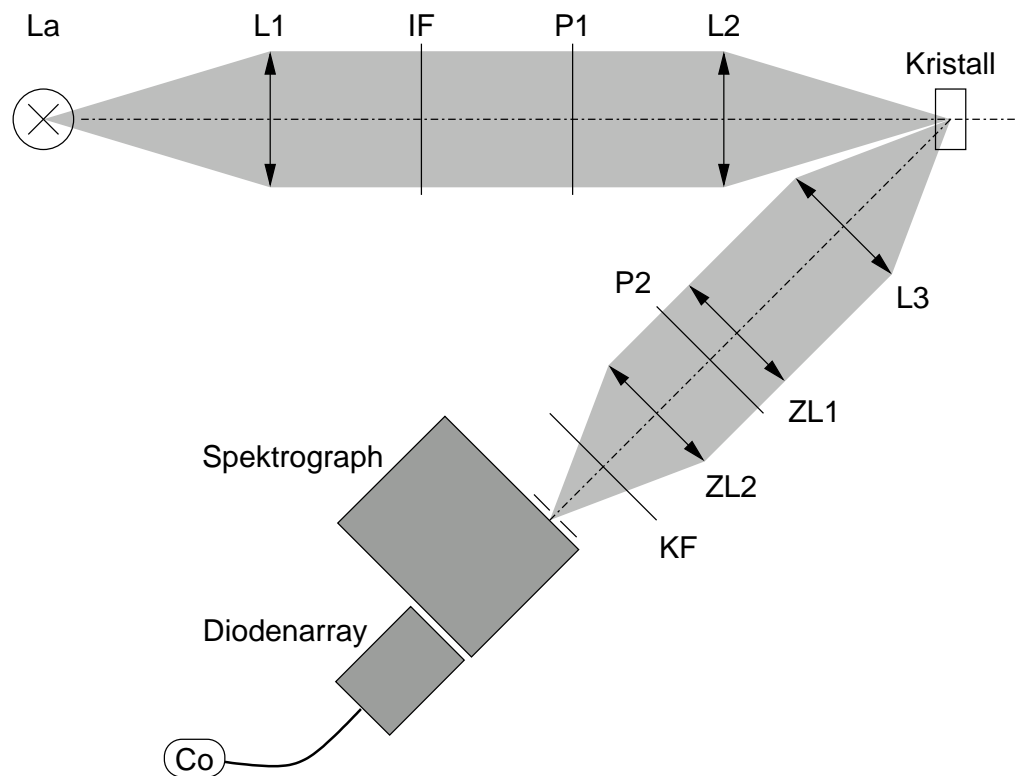


Abbildung B.4: Experimenteller optischer Aufbau des Fluorimeters zur Messung des Emissionsspektrum des (K1) LiF:F_2^- -Kristall. Bezeichnungen sind im Text erläutert.

Im Detail bedeuten die Bezeichnungen der Grafik:

La	Halogenwolframlampe <i>Osram Halogen Photo Optic Lamp Xenophot HLX 64655</i> , 24 V, 250 W, luftgekühlt
L1	Bikonvexsammellinse mit $f = +100$ mm, $\varnothing = 40$ mm
IF	Interferenzfilter mit Zentralwellenlänge $\lambda_{\text{IF}} = 934$ nm, Halbwertsbreite $\Delta\lambda_{\text{IF}, \frac{1}{2}} = 53$ nm, Blockung bis 1600 nm, $\varnothing = 48$ mm, Hersteller <i>Dr. Hugo Anders, Optische Laboratorien, Gesellschaft für Dünne Schichten, Nabburg</i>
P1	Dichroitische Polarisationsfolie mit IR-Transmission bis 1050 nm, quadratisch 75×75 mm ² , Hersteller unbekannt
L2	Bikonvexsammellinse mit $f = +120$ mm, $\varnothing = 40$ mm
Kristall	wahlweise: LiF:F_2^- (K1) Kristall, durchstrahlte Länge $l = 8,2$ mm; oder IR26/DCE, durchstrahlte Länge $l = 10$ mm, $T \approx 0,29$
L3	Bikonvexsammellinse mit $f = +100$ mm, $\varnothing = 40$ mm

ZL1	Plankonvexe Zylinderlinse mit $f = +300$ mm, Fokussierung vertikal, rechteckig 60×50 mm ²
P2	Polarisationsfilter, Folie <i>P-IR2 #43202</i> , quadratisch 50×50 mm ² , $S = 0,4$ mm, Hersteller <i>B+W Filter Schneider, Kreuznach</i> , in Drehhalter mit Öffnungsdurchmesser $\varnothing = 50$ mm
ZL2	Plankonvexe Zylinderlinse mit $f = +80$ mm, Fokussierung horizontal, rechteckig 60×30 mm ²
KF	Kantenfilter RG850, Dicke $d = 2$ mm, quadratisch 40×40 mm ²
Spektrograph	Typ <i>B&M</i> , Gitter mit Auflösung 150 Linien/mm, Blazewinkel 1300 nm, Länge 200 mm, Eintrittsspalt 2 mm
Diodenarray	InGaAs-Diodenzeilen mit 256 Dioden, siehe Abschnitt B.2.2
Co	Anschluß an Controller, siehe Abschnitt B.2.2

Neben der Anregungslichtquelle **La** von Abbildung B.4 benötigt man eine Lichtquelle bekannter Farbtemperatur, um die gewonnenen Fluoreszenzdaten auswerten zu können, die direkt in linearer Anordnung auf den Detektionszweig des Fluorimeters einstrahlt. So wurde zur Kalibrierung der spektralen Empfindlichkeit der Meßapparatur eine Halogenwolframlampe *Osram Halogen Photo Optic Lamp Xenophot HLX 64625* benutzt; sie wird mit 12 V betrieben, liefert bei 8,6 A Stromfluß etwa 100 W und wird mit Druckluft gekühlt. Diese Lampe hat eine Farbtemperatur von $T_K = (3450 \pm 10)$ K [BaP90].

Die Parameter des verwendeten Interferenzfilters **IF** sind so gewählt, daß die Wellenlängen des anregenden Lichts außerhalb der Empfindlichkeit der Detektion liegen; insbesondere ist darauf zu achten, daß im langwelligen Anteil, wo Detektorsensitivität und Fluoreszenz stark abnehmen, gestreutes Pumplicht starke Fehler verursacht. Dies gilt vor allem für die Aufnahme der Emission der Referenzsubstanz aufgrund deren extrem kleiner Quantenausbeute.

Den weiten Meßbereich von mehr als 500 nm Breite deckt der Spektrograph nicht in einer Gitterdrehstellung ab. Die mit dem eingesetzten Gitter erreichte Auflösung von 1,337 nm/Diode entspricht bei 256 Dioden des InGaAs-Diodenarrays einem Spektralbereich von etwa 342 nm. Um die gemessenen Daten zusammenzufügen wählt man drei Bereiche, die sich gegenseitig überlappen, um so eine gute Spektrqualität zu erzielen (866 nm – 1208 nm, 1008 nm – 1351 nm und 1264 nm – 1606 nm).

Die Elemente waren im Experiment wie folgt angeordnet: Öffnungswinkel der beiden optischen Achsen (Anregung und Detektion) zueinander $\theta = 22^\circ$, Abstände im Anregungsweg $a_{La \leftrightarrow L1} = 100$ mm, $a_{L1 \leftrightarrow IF} = 140$ mm, $a_{L1 \leftrightarrow L2} = 430$ mm, $a_{L2 \leftrightarrow \text{Kristall}} \approx 100$ mm, und im Detektionszweig $a_{\text{Kristall} \leftrightarrow L3} = 100$ mm, $a_{L3 \leftrightarrow ZL1} = 90$ mm, $a_{ZL1 \leftrightarrow P2} = 110$ mm, $a_{P2 \leftrightarrow ZL2} = 95$ mm und $a_{ZL2 \leftrightarrow \text{Spektrograph}} = 75$ mm.

B.3.4

Fluoreszenzlebensdauer

Die Messung der Fluoreszenzlebensdauer wurde in Abschnitt 5.5 und Abbildung 5.5 vorgestellt. Die Abbildung B.5 ergänzt alle experimentellen Details. Zur Anregung wurde das in Abschnitt B.1.2 vorgestellte Femtosekundenlasersystem von *Spectra Physics* zusammen mit dem optisch-parametrischen Verstärker verwendet.

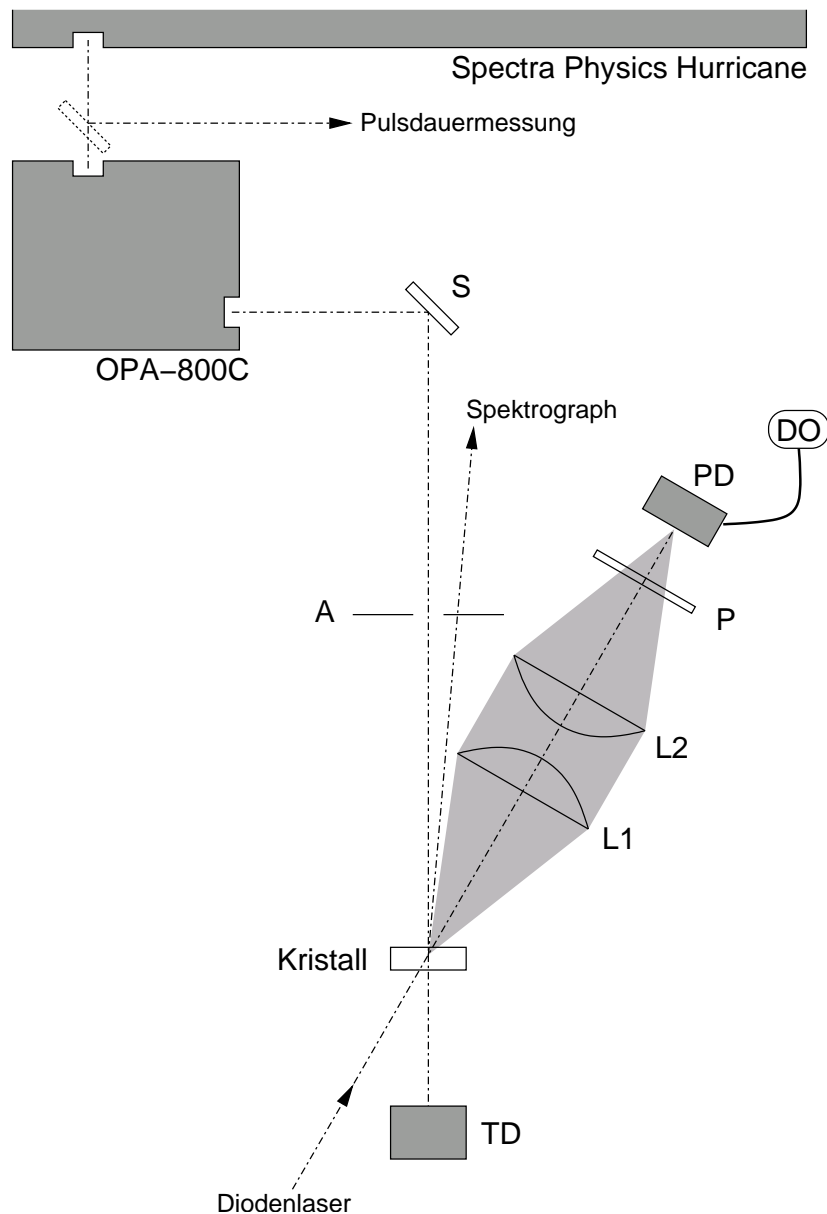


Abbildung B.5: Experimenteller optischer Aufbau zur Messung der Fluoreszenzlebensdauer im LiF:F_2^- -Kristall. Bezeichnungen sind im Text erläutert.

Die eingesetzten Geräte und Elemente sind:

- S Silberspiegel zur Strahlumlenkung mit $d = 6 \text{ mm}$, $\varnothing = 25,4 \text{ mm}$
- A Apertur, Irisblende; zur Kontrolle des Spektrums entfernbar
- Kristall wahlweise: LiF:F_2^- (K1) Kristall, durchstrahlte Länge $l = 8,2 \text{ mm}$; oder polierter Plexiglasblock (Justierhilfe)
- L1/2 aspherische Kondensorlinsen mit $f = +130 \text{ mm}$, $\varnothing = 90 \text{ mm}$, Hersteller *Spindler & Hoyer*
- P Polarisationsfilter, Folie *P-IR2 #43202*, quadratisch $50 \times 50 \text{ mm}^2$, $S = 0,4 \text{ mm}$, Hersteller *B+W Filter Schneider, Kreuznach*, in Drehhalter mit Öffnungsdurchmesser $\varnothing = 50 \text{ mm}$
- PD schnelle Germanium-Photodiode, siehe Abschnitt B.2.1

DO	Anschluß an Digitaloszilloskop, siehe Abschnitt B.2.1
TD	thermisches Leistungsmeßgerät, <i>Spectra Physics Powermeter 407A</i>

Der Femtosekundenlaser **Hurricane** wurde bei einem Setpoint 80% betrieben und lieferte bei 1 kHz Repetition 1,22 W durchschnittliche Leistung auf 802 nm Wellenlänge und einer Pulsdauer von 140 fs. Damit wurde der optisch-parametrische Verstärker OPA-800C angetrieben. Durch Frequenzverdopplung des Idlerlichts konnten Lichtpulse von $\lambda_L = 960$ nm mit einer spektralen Breite von $\Delta\lambda_L = 28,8$ nm und einer Einzelpulsenergie von $4,2 \mu\text{J}$ erzeugt werden, die horizontal polarisiert waren.

Die Pulsdauer wurde durch Strahlumlenkung vor dem OPA-System mit Hilfe eines *APE PulseScope*-Autokorrektors gemessen. Der OPA wurde mittels des CCD-Spektrographen des *APE PulseScope* auf die gewünschte Wellenlänge eingestellt; dafür wurde die Irisblende A entfernt und ein Rückreflex des leicht gekippten Kristalls benutzt. Die mittlere Leistung, und damit bei bekannter Repetition und Pulsdauer die Pulsenergie, wurden während des Experiments mit dem thermischen Detektor TD kontrolliert.

Das emittierte Fluoreszenzlicht wurde schräg in Rückwärtsrichtung gesammelt. Die Anordnung der aspherischen Kondensorlinsen L1/2, des Polarisators P und des schnellen Detektors PD wird mit einem während des Experiments abgeschalteten sichtbaren Diodenlaser justiert; zu dieser Prozedur wird der im sichtbaren nur schwach transparente LiF:F₂⁻-Kristall durch einen Plexiglasblock gleicher Abmessungen ersetzt.

Der Plexiglasblock kann ebenfalls zur Aufnahme der Gerätefunktion des Systems genutzt werden, indem ein Teil des Anregungslichts zum Detektor geleitet wird, um dessen Zeitauflösung zu testen.

Die im Experiment eingestellten Abstände waren: Kristall zum ersten Kondensor $a_{\text{Kristall} \leftrightarrow \text{L1}} = 100$ mm, Abstand der Kondensoren $a_{\text{L1} \leftrightarrow \text{L2}} = 65$ mm, und zweiter Kondensor zur Photodiode $a_{\text{L2} \leftrightarrow \text{PD}} = 105$ mm.

B.3.5

Weißlichtverstärkung

Das Prinzip der Weißlichtverstärkungsmessung im LiF:F₂⁻-Kristall (K1) ist in Abschnitt 5.6 erläutert (siehe auch Abbildung 5.6). Abbildung B.6 zeigt nun eine genauere Skizze des Experiments. Die verwendeten Bezeichnungen sind:

ps Laser	siehe Abschnitt B.1.1
HWP	Halbwellenplättchen $\frac{\lambda}{2}$ @ 1054 nm; Drehung der linearen Polarisation des Lasers von horizontal auf vertikal (s-pol)
M 50%	Strahlteiler; halbdurchlässiger Spiegel für Laserwellenlänge; $R = 50\%$ @ 1054 nm, $d = 8,2$ mm, $\varnothing = 25,4$ mm
L1	Bikonvexsammellinse mit $f = +200$ mm, $\varnothing = 40$ mm
D ₂ O	Küvette mit $l = 50$ mm, gefüllt mit schwerem Wasser
L2	Achromatische Zweiglas-Bikonvexsammellinse mit $f = +300$ mm, $\varnothing = 40$ mm

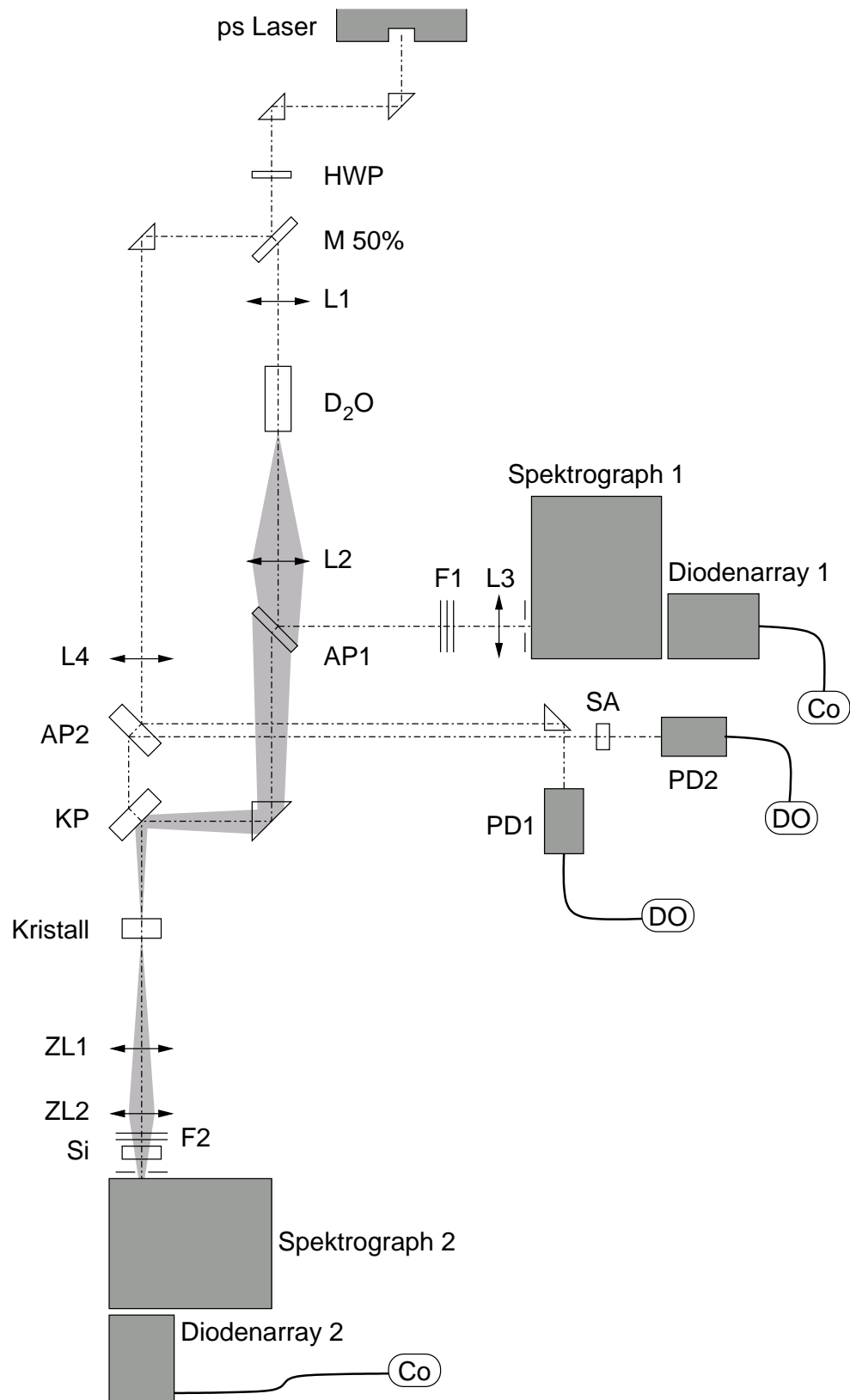


Abbildung B.6: Experimenteller optischer Aufbau zur Messung der Verstärkung von Weißlicht im LiF:F_2^- -Kristall. Bezeichnungen sind im Text erläutert.

AP1	Auskoppelplatte aus BK7-Glas mit $d = 10$ mm, $\varnothing = 40$ mm, planparallel
F1	Neutralglasfilter
L3	Bikonvexsammellinse mit $f = +60$ mm, $\varnothing = 40$ mm
L4	Konkavkonvexsammellinse mit $f = +2000$ mm, $\varnothing = 72$ mm
AP2	Auskoppelplatte aus BK7-Glas mit $d = 10$ mm, $\varnothing = 40$ mm, planparallel
SA	Sättigbarer Absorber IR26 in Dichlorethan; Küvette mit $l = 1$ mm, Kleinsignaltransmission $T(1054 \text{ nm}) = 0,02$
PD1/2	Vakuumphotodioden, siehe Abschnitt B.2.1
DO	Anschluß an Digitaloszilloskop, siehe Abschnitt B.2.1
KP	Platte zur Überlagerung von Pump- und Abtastweißlicht aus BK7-Glas mit $d = 10$ mm, $\varnothing = 40$ mm, planparallel
Kristall	LiF:F_2^- (K1) Kristall, durchstrahlte Länge $l = 30$ mm
ZL1	Plankonvexe Zylinderlinse mit $f = +300$ mm, Fokussierung vertikal, rechteckig $60 \times 50 \text{ mm}^2$
ZL2	Plankonvexe Zylinderlinse mit $f = +80$ mm, Fokussierung horizontal, rechteckig $60 \times 30 \text{ mm}^2$
F2	Neutralglasfilter
Si	Filter aus reinem Silizium, blockt bis etwa 1100 nm, $d = 16,2$ mm, $\varnothing = 44$ mm
Spektrograph 1	Typ <i>Eigenbau</i> , Länge 200 mm, Gitter mit Auflösung 162,75 Linien/mm, Blazewinkel 300 nm; Abblockung des Pumplichts 1054 nm mit Photokartonkante vor dem Diodenarray
Spektrograph 2	Typ <i>B&M</i> , Länge 200 mm, Gitter mit Auflösung 147 Linien/mm, Blazewinkel unbekannt
Diodenarray 1/2	InGaAs-Diodenzeilen mit 256 Dioden, siehe Abschnitt B.2.2
Co	Anschluß an Controller, siehe Abschnitt B.2.2

Die aus dem Neodymglass Lasersystem emittierten Pikosekundenlichtpulse werden durch den halbdurchlässigen Spiegel M 50% in zwei gleichintensive Pulse aufgeteilt. Der reflektierte Pumpimpuls wird mittels der Linse L4 in den LiF:F_2^- (K1) Kristall fokussiert. Der Abstand $a_{\text{L4} \leftrightarrow \text{Kristall}}$ kann durch eine Verschiebung des Kristalls variiert werden, womit sich die Pumpenergiedichte verändert. Der Startwert war $a_{\text{L4} \leftrightarrow \text{Kristall}} = 800$ mm.

Die eingestrahlte Energiedichte wird mit Hilfe der in Abschnitt A.3 vorgestellten Methode mit den beiden Photodioden PD1/2 und dem sättigbaren Absorber IR26 gemessen. Dazu wird ein Teil des Pumplichts ausgekoppelt (AP2). Für die Distanz zwischen L4 und SA-Küvette muß gelten $a_{\text{L4} \leftrightarrow \text{SA}} = a_{\text{L4} \leftrightarrow \text{Kristall}}$. Die Signale der Photodioden werden an einem schnellen digitalen Speicheroszilloskop aufgenommen.

Das durch den Strahlteiler M 50% transmittierte Licht wird zur Erzeugung eines Pikosekundenweißlichtkontinuums verwendet, das zeitverzögert durch den untersuchten Kristall geschickt wird [PBL93]. Dazu wird mit der Linse L1 hart in die Mitte einer mit schwerem Wasser D_2O gefüllten Küvette fokussiert: $a_{\text{L1} \leftrightarrow \text{D}_2\text{O, Mitte}} = f_{\text{L1}}$. Ab dem Brennpunkt entstehen mehrere Filamente von Weißlicht [PBL93, Alf84, GrP00,

GrP99], da bei hohen Intensitäten nichtlineare optische Prozesse in Medien anlaufen, die eine große spektrale Verbreiterung zur Folge haben (kohärente Ramanstreuung, parametrische Vierphotonenwechselwirkung, Selbstphasen- und Kreuzphasenmodulation [PBL93, WeP93, WiP96]).

Das Ende der Küvette wird durch die achromatische Linse L2 auf den Eintrittspunkt des Pumpstrahls am Kristall abgebildet (angedeutet durch die graue Schattierung in Abbildung B.6). Der räumliche Überlapp beider Strahlen, bewerkstelligt durch eine dicke Glasplatte KP, wird an nahen und sehr weit entfernten Punkten überprüft. Die Schuß-zu-Schuß-Stabilität und die räumlichen Querschnitte von Pump- und Abtastpuls werden mit einer CCD-Kamera vermessen. Das Weißlicht läßt sich nur schwer von Laserpuls zu Laserpuls gleichartig sammeln, es muß jedoch im Durchmesser kleiner als der Pumpimpuls sein. Im Experiment wurden erreicht: Pumpimpulsdurchmesser $\Delta d_L \approx 1,5 \text{ mm}$ und Abtastimpulsdurchmesser $\Delta d_{pr} \approx 0,5 \text{ mm}$.

Die zeitliche Verzögerung des Weißlichts ergibt sich bei gleicher geometrischer Länge des Lichtwegs durch die größere optische Weglänge in den Elementen zu etwa $t_d \approx 80 \text{ ps}$.

Das Abtastlichtkontinuum wird durch zwei Spektrographen/Diodenarray-Systeme detektiert. Dazu wird das Licht vor System 1 durch die Linse L3 auf den Eintrittspalt des Gitterspektrographen gebracht. Dieser erreicht mit dem beschriebenen Detektor eine Auflösung von $1,1757 \text{ nm/Diode}$ und deckte einen Bereich von 1048 nm bis 1349 nm ab. Auf den zweiten Spektrograph wird das verstärkte Weißlicht mittels einer Kombination von zwei Zylinderlinsen von der Mitte des Kristalls aus abgebildet. Die Auflösung betrug hier $1,30363 \text{ nm/Diode}$, das erfaßte Wellenlängenspektrum $1049 \text{ nm} - 1383 \text{ nm}$. Beide Diodenarrays werden über einen Controller mit einem Computer gekoppelt, der die Datenaufnahme und Auswertung ermöglicht (siehe Abschnitt B.2.2).

C

Symbolverzeichnis

Das Symbolverzeichnis listet die in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnungen für physikalischen Größen auf. Der Name ist fettgedruckt, dahinter folgt das verwendete Formelzeichen; in eckigen Klammern steht die bevorzugte Einheit. Umrechnungen, Definitionsformeln oder Erläuterungen sind angegeben, soweit diese nicht im Text stehen. Werte von Naturkonstanten sind [HHH93] entnommen.

Absorptionserholzeit. τ_{abs} [ns]

Absorptionskoeffizient. α [cm^{-1}]

Abstand. a [mm]

Ausbreitungsrichtung. z [m]

Avogadro-Konstante. $N_{\text{A}} = 6,0221367(36) \times 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$

Bindungsenthalpie. H_{b} [kJ mol^{-1}]

Boltzmann-Konstante. $k = 1,380658(12) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Brechungsindex. n [1]

Definition siehe Lichtgeschwindigkeit. Intensitätsabhängigkeit [Pen88, She84]:

$$n(I_{\text{L}}) = n_0 + n_2 \langle E^2 \rangle = n_0 + \frac{n_2}{2} E_{0\text{L}}^2 = n_0 + \frac{n_2}{n_0 c_0 \epsilon_0} I_{\text{L}}$$

Brennweite. f [mm]

Dichte. ϱ [g cm^{-3}]

Dicke. d [mm]

Dielektrizitätskonstante. ϵ [F m^{-1}]

Durchmesser. \varnothing [mm]

elektrische Feldkonstante. $\epsilon_0 = 8,854187817 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$

elektrische Feldstärke. E [V m^{-1}]

Elementarladung. $e = 1,60217733(49) \times 10^{-19} \text{ C}$

Energie. E [J]

Energiedichte. w [J cm^{-3}]

Excited-State-Relaxationszeit. τ_{ex} [fs]

Fluoreszenzlebensdauer. τ_F [ns]

Fluoreszenzpolarisationsgrad. P_F [1]

Fluoreszenzquantenausbeute. ϕ_F [1]

Fluoreszenzquantenverteilung. E_F [nm⁻¹]

Frequenz. ν [Hz]

Gitterkonstante. d [Å]

Huang-Rhys-Faktor. S [1]

Bestimmt den Grad der Elektron-Phonon-Kopplung in einem Kristall. Die frequenzintegrierte Intensität I_{NPL} einer Nullphononlinie verglichen mit der ihrer Phononseitenbande I_{PSB} spiegelt die Stärke der Kopplung mit dem Kristallgitter wieder. Sie wird durch den Debye-Waller-Faktor

$$f_{\text{DW}} = \frac{I_{\text{NPL}}}{I_{\text{NPL}} + I_{\text{PSB}}} = e^{-S}$$

beschrieben, womit auch der Huang-Rhys-Faktor definiert ist. Er gibt die mittlere Zahl der am optischen Übergang beteiligten Phononen an [FSH80].

Intensität. I [W m⁻²]

Ionenradius. r [pm]

Knuppsche Härte. H [kg mm⁻²]

Kreisfrequenz. $\omega = 2\pi\nu$ [s⁻¹]

Länge. l [mm]

Leistung. P [W]

Lichtgeschwindigkeit. $c_0 = 2,99792458 \times 10^8$ m s⁻¹

Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Im Medium wird sie durch den Brechungsindex verringert:

$$c = \frac{c_0}{n}$$

Löslichkeit in Wasser. s [g pro 100 g Wasser]

Modul. E, G, K [GPa]

Molmasse. M [g mol⁻¹]

optische Dichte. A [1]

Oszillatorstärke. f [1]

Planck-Konstante. $h = 6,6260755(40) \times 10^{-34}$ J s

Plancksches Wirkungsquantum. Reduzierte Form:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0545727 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

Poisson Koeffizient. μ [1]

Pulsdauer. Δt_L [ps]

Reflexion. R [1]

Reorientierungszeit. τ_{or} [ns]

Reststrahlenwellenlänge. λ_{RS} [μm]

Die Wellenlänge maximaler Reflexion ist proportional zum Maximum der Absorption. Nach vierfacher Reflexion am Kristall wird ein enger IR-Bereich aus dem Weißlicht gefiltert, der Wellenlängenpeak davon ist die Reststrahlenwellenlänge [GKV92, Seite 550].

Signal. S [wE]

spektrale Halbwertsbreite. $\Delta\nu$ [Hz]

spezifische Wärmekapazität. c [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]

strahlende Lebensdauer. τ_{rad} [ns]

Teilchen(zahl)dichte. N [cm^{-3}]

Temperatur. T [K]

Transmission. T [1]

Verstärkung. G [1]

Wärmeausdehnung. α [K^{-1}]

Wärmeleitkoeffizient, Wärmeleitfähigkeit. K [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]

Wellenlänge. λ [nm]

Wellenzahl. $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

In der Spektroskopie häufig verwendet. Ersetzt Wellenlänge in Spektren.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

Winkel. θ [$^\circ$]

Wirkungsquerschnitt. σ [cm^2]

Absorptionswirkungsquerschnitt σ_{abs} ,

Absorptionswirkungsquerschnitt bei der Laserwellenlänge $\sigma_{abs}(\lambda_L) = \sigma_L$,

Excited-State-Absorptionswirkungsquerschnitt σ_{ex} ,

stimulierter Emissionswirkungsquerschnitt σ_{em} ,

effektiver stimulierter Emissionswirkungsquerschnitt $\sigma_{em,eff}$

Zeit. t [s]

Zerfallszeit eines angeregten Niveaus. τ_{sp} [ns]

Zweiphotonenabsorptionskoeffizient. $\alpha^{(2)}$ [cm W^{-1}]

Zweiphotonenabsorptionswirkungsquerschnitt. $\sigma^{(2)}$ [$\text{cm}^4 \text{s}$]

Literaturverzeichnis

Teile dieser Dissertation sind in den folgenden drei Arbeiten veröffentlicht:

- [1] OLIVER LAMMEL, ALFONS PENZKOFER, TAIJU TSUBOI
Picosecond laser saturable absorption studies on F_2^- colour centres in LiF crystal
Optics Communications **206** (2002) 389 – 400
- [2] TAIJU TSUBOI, ALFONS PENZKOFER, OLIVER LAMMEL
Oscillator strength of F_2^- colour centres in LiF crystal
Optical and Quantum Electronics **35** (2003) xxx – xxx, im Druck
- [3] ALFONS PENZKOFER, OLIVER LAMMEL, TAIJU TSUBOI
Emission spectroscopic characterisation of F_2^- colour centres in a LiF crystal
Optics Communications **214** (2002) 305 – 313

- [AKK81] YU. M. ALVAZYAN, L. V. KAZANDZHIAN, A. N. KOLEROV
B. V. MELKUMYAN, S. T. PARINOV, V. M. RUSSOV, R. N. FEDOROV
Sov. J. Quant. Electron. **11** (1981) 1220
- [Alf84] R. R. ALFANO (EDITOR)
The Supercontinuum Laser Source
Springer, New York, 1984
- [ArP89] V. A. ARCHANGELSKAYA AND A. E. POLETIMOV
Opt. Spectrosc. (USSR) **66** (1989) 356
- [AVV87] N. A. ASAENOK, N. N. VASILEV, YU. I. VASILEV, A. P. SHKADAREVICH,
YU. A. EKMANIS
Opt. Spectrosc. (USSR) **62** (1987) 228
- [Bal62] C. J. BALLHAUSEN
Introduction to Ligand Field Theory, Chapter 8
McGraw-Hill, New York, 1962
- [BaM94] T. T. BASIEV AND S. B. MIROV
Room temperature tunable color center lasers
Harwood Academic Publishers, Chur, 1994
- [BaP90] W. BÄUMLER AND A. PENZKOFER
Chem. Phys. **140** (1990) 75
- [BBC72] L. BOSI, C. BUSSOLATI, S. COVA
Phys. Stat. Sol. (b) **50** (1972) 311
- [BBV86] A. V. BABUSHKIN, T. T. BASIEV, N. S. VOROB'EV, S. B. MIROV,
A. M. PROKHOROV, YU. NP. SERDYUCHENKO, M. YA. SCHELEV
Sov. J. Quantum Electron. **16** (1986) 1492
- [BDE88] T. T. BASIEV, S. V. DOLZHENKO, B. V. ERSHOV, S. B. KRAVTSOV,
S. B. MIROV, V. A. SPIRIDONOV, V. B. BEDOROV
Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. **52** (1988) 164

- [BDG98] G. BALDACCHINI, E. DE NICOLA, G. GIUBILEO, F. MENCHINI,
G. MESSINA, R. M. MONTEREALI, A. SCACCO
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **141** (1998) 542
- [BDI82] T. T. BASIEV, B. I. DENKER, N. N. IL'ICHEV, A. A. MALYUTIN,
S. B. MIROV, V. V. OSIKO, P. P. PASHININ
Sov. J. Quant. Electron. **12** (1982) 984
- [BDM00] G. BALDACCHINI, E. DENICOLA, R. M. MONTEREALI, A. SCACCO,
V. KALINOV
J. Phys. Chem. Solids **61** (2000) 21
- [BDP84] W. BLAU, W. DANKESREITER, A. PENZKOFEER
Chem. Phys. **85** (1984) 473
- [BFP97] T. T. BASIEV, V. V. FEDOROV, A. G. PAPASHVILLI, P. G. ZVEREV
SPIE **3176** (1997) 167
- [BiD63] J. B. BIRKS, D. J. DYSON
Proc. Roy. Soc. London A **275** (1963) 135
- [BIK96] T. T. BASIEV, N. N. IL'ICHEV, A. V. KIR'YANOV, V. A. KONYUSHKIN,
P. P. PASHININ, S. M. SHPUGA
Quant. Electron. **26** (1996) 145
- [BIK97] T. T. BASIEV, N. N. IL'ICHEV, A. V. KIR'YANOV, P. P. PASHININ,
S. M. SHPUGA
J. Luminesc. **72-74** (1997) 635
- [BIL82] T. T. BASIEV, I. YA. ITSKHOKI, B. G. LYSOI, S. B. MIROV,
O. B. CHEREDNICHENKO
Sov. J. Quant. Electron. **13** (1982) 370
- [BKK82] V. S. BURAKOV, V. A. KONONOV, L. S. KOROKHIN, S. A. MIKHN OV,
V. M. KLYUPPENEN, V. A. CHEPURNOI, A. B. SHKADEREVICH
J. Appl. Spectrosc. **36** (1982) 360
- [BMO88] T. T. BASIEV, S. B. MIROV, V. V. OSIKO
IEEE Journal Quantum Electronics **24** (1988) 1052
- [BMT01] G. BALDACCHINI, R. M. MONTEREALI, T. TSUBOI
Euro. Journal Phys. D **17** (2001) 261
- [BoN89] L. BOSI AND M. NINIS
Phys. Stat. Sol. (b) **152** (1989) 337
- [Bra97] U. BRACKMANN
Lambdachrome Laser Dyes
Lambda-Physik, Göttingen, 1997
- [BVM82] T. T. BASIEV, YU. K. VORONKO, S. B. MIROV, V. V. OSIKO,
A. M. PROKHOROV
Sov. J. Quant. Electron. **12** (1982) 530
- [BVo82] T. T. BASIEV, YU. K. VORONKO, S. B. MIROV, V. V. OSIKO,
A. M. PROKHOROV, M. S. SOSKIN, V. B. TARANENKO
Sov. J. Quant. Electron. **12** (1982) 1125
- [BVW66] G. BAUMANN, W. VAN DER OSTEN, W. WAIDELICH
Physical Letters **20** (1966) 579
- [BZF97] T. T. BASIEV, P. G. ZVEREV, V. V. FEDOROV, S. B. MIROV
Appl. Opt. **36** (1997) 2515
- [BZP97] T. T. BASIEV, P. G. ZVEREV, A. G. PAPASHVILI, V. V. FEDOROV
Quant. Electron. **27** (1997) 578
- [CBM51] L. S. COMBES, S. S. BALLARD, K. A. MCCARTHY
J. Opt. Soc. Am., Vol. **41**, No. **4** (1951) 215

- [CMS83] V. P. CHEBOTAYEV, S. I. MARENNIKOV, V. A. SMIRNOV
Applied Physics B **31** (1983) 193
- [CMV75] E. D. CEHELNIK, K. C. MIELENZ, R. A. VELAPOLDI
J. Res. Nat. Bureau of Standards - A, Phys. a. Chem. **79A** (1975) 991
- [DBP90] A. V. DESHPANDE, A. BEIDOUN, A. PENZKOFER, G. WAGENBLAST
Chem. Phys. **148** (1990) 141-154, oder **142** (1990) 123
- [Dem95] W. DEMTRÖDER
Laser Spectroscopy, Basic Concepts and Instrumentation, 2nd Edition
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1995
- [DeM98] A. Y. DERGACHEV AND S. B. MIROV
Opt. Commun. **147** (1998) 107
- [Dex56] D. L. DEXTER
Phys. Rev. **101** (1956) 48
- [Dor66] F. DÖRR
Angew. Chemie **78** (1966) 457
- [DSE88] YU. I. DUDCHIK, A. P. SHKADAREVICH, YU. A. EKMANIS
Opt. Spectrosc. (USSR) **65** (1988) 551
- [EvS71] R. A. EVARESTOVE AND V. Z. SLONIM
Phys. Stat. Sol. (b) **47** (1971) K59
- [Feo61] P. P. FEOFILOV
The Physical Basis of Polarized Emission
Consultants Bureau, New York, 1961
- [For51] TH. FÖRSTER
Fluoreszenz organischer Verbindungen
Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1951
- [Fow68] W. B. FOWLER (EDITOR)
Physics of Color Centers
Academic Press, New York, London, 1968
- [FSH80] J. FRIEDRICH, J. D. SWALEN, D. HAARES
J. Chem. Phys. **73-2** (1980) 705
- [GDS90] A. V. GEKTIN, YU. I. DUDCHIK, N. V. SHIRAN, A. P. SHKADAREVICH
Opt. Spectrosc. (USSR) **68** (1990) 57
- [Gel91] W. GELLERMANN
J. Phys. Chem. Solids **52** (1991) 249
- [Ger89] K. R. GERMAN
Color Center Laser Technology, 457-579
in P. K. CHEO (EDITOR): *Handbook of solid-state lasers*
Marcel Dekker, New York, Basel, 1989
- [GiH67] C. R. GIULIANO AND L. D. HESS
IEEE J. Quantum Electronics **QE-3(8)** (1967) 358
- [GKV92] CH. GERTHSEN, H. KNESER, H. VOGEL
Physik, 16. Auflage
Springer Verlag, Berlin, Korrigierter Nachdruck 1992
- [GMC77] Y. L. GUSEV, S. I. MARENNIKOV, V. P. CHEBOTAEV
Soviet Tech. Physical Letters **3** (1977) 124
- [GMN78] YU. L. GUSEV, S. I. MARENNIKOV, S. YU. NOVOSHILOV
Sov. J. Quant. Electron. **8** (1978) 960
- [GMW87] W. GELLERMANN, A. MÜLLER, D. WANDT, S. WILK, F. LUTY
J. Appl. Phys. **61** (1987) 1297

- [GPe84] F. GRAF AND A. PENZKOFER
Opt. Commun. **51** (1984) 111
- [GrM82] V. A. GRIGOROV AND E. F. MARTYNOVICH
Sov. Tech. Phys. **8** (1982) 147
- [GrP84] G. GRÖNNINGER AND A. PENZKOFER
Opt. Quant. Electron. **16** (1984) 225
- [GrP89] F. GRAF AND A. PENZKOFER
Opt. Quant. Electron. **17** (1989) 53
- [GrP99] H. GRATZ AND A. PENZKOFER
J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry **127** (1999) 21–30
- [GrP00] H. GRATZ AND A. PENZKOFER
Chem. Phys. **254** (2000) 363–374
- [GuK81] YU. L. GUSEV AND S. N. KONOPLIN
Sov. J. Quantum. Electron. **11** (1981) 808
- [HaW93] H. HAKEN UND H. CH. WOLF
Molekülphysik und Quantenchemie.
Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen, 2. Auflage
Springer Verlag, Berlin, 1993
- [Her67] M. HERCHER
Appl. Opt. **6** (1967) 947
- [HHH93] A. HAMMER[†], H. HAMMER, K. HAMMER
Taschenbuch der Physik, 7. Auflage
J. Lindauer Verlag (Schaefer), München, 1993
- [HIV62] M. HIRAI, M. IKEZAVA, M. VETA
J. Phys. Soc. Japan **17** (1962) 1483
- [HPP99] W. HOLZER, M. PICHLMAIER, A. PENZKOFER, D. D. C. BRADLEY,
W. J. BLAU
Chem. Phys. **246** (1999) 445
- [HSG00] W. HOLZER, T. SCHMITT, H. GRATZ, A. PENZKOFER, A. COSTELA,
I. GARCIA-MORENO, R. SASTRE, F. J. DUARTE
Chem. Phys. **256** (2000) 125–136
- [Hug66] A. E. HUGHES
Solid State Commun. **4** (1966) 337
- [HuJ79] A. E. HUGHES AND S. C. JAIN
Adv. Phys. **28** (1979) 717
- [IIP86] N. A. IVANOV, D. V. INSHAKOV, I. A. PARFIANOVICH,
V. M. KHULUGOROV
Sov. J. Quant. Electron. **13** (1986) 83
- [IKM90] N. N. IL'ICHEV, A. V. KIR'YANOV, A. A. MALYUTIN, P. P. PASHININ,
S. M. SHPUGA
Sov. Phys. JETP **71** (1990) 532
- [IPK82] N. A. IVANOV, I. A. PARHIANOVICI, V. N. KHULUGUROV,
V. A. CHEPURNOI
Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. **46** (1982) 121
- [KaO69] T. KAMIKAWA AND K. OZAWA
J. Phys. Soc. Japan **27** (1969) 1212
- [Ker00] J. A. KERR
in D. R. LIDE (EDITOR): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*
1999 – 2000: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data
CRC Press, Boca Raton, Florida, 81. Auflage, 2000

- [KMS81] A. G. KALINTSEV, A. G., A. A. MAK, L. N. SOMS, A. I. STEPANOV,
A. A. TARASOV
Sov. Phys. Tech. Phys. **26** (1981) 1267
- [KnS89] F. K. KNEUBÜHL UND M. W. SIEGRIST
Laser
Teubner Verlag, Stuttgart, 1989
- [Koe99] W. KOECHNER
Solid-State Laser Engineering
Springer Verlag, Berlin, 1999
- [KPG98] T. KLAR, M. PERNER, S. GROSSE, G. VON PLESSSEN, W. SPIRKL,
J. FELDMANN
Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 4249
- [KQK82] B. KOPAINSKY, P. QUI, W. KAISER, B. SENS, K. H. DREXHAGE
Appl. Phys. B **29** (1982) 15
- [KrV95] U. KREIBIG AND M. VOLLMER
Optical Properties of Metal Clusters
Springer-Verlag, Berlin, 1995
- [Lak83] J. P. LAKOWICZ
Principles of Fluorescence Spectroscopy
Plenum Press, New York, 1983
- [LBK70] D. VON DER LINDE, O. BERNECKER AND W. KAISER
Opt. Commun. **2** (1970) 149
- [LFD90] A. LUPEI, V. FLOREA, T. DASCALU, V. LUPEI
Opt. Commun. **79** (1990) 309
- [Lis92] L. A. LISITSYNA
Sov. Phys. Solid State **34** (1992) 1441
- [LLL83] V. LUPEI, A. LUPEI, V. LONITA-MÂNZATU, S. GEORGESCU, F. DONSA,
Opt. Commun. **48** (1983) 203
- [LPT81] F. V. LISITSYN, E. V. PESTRYAKOV, V. I. TRUNOV, YU. L. GUSEV
Sov. Phys. Tech. Lett. **7** (1981) 168.
- [MaG80] E. F. MARTYNOVICH AND V. A. GRIGOROV
FTT **22** (1980) 1543, oder, Sov. J. Solid State Phys. **22** (1980) 903
- [MFX01] S. B. MIROV, V. V. FEDOROV, L. XIE, B. BOCZAR, R. FROST, B. PRYOR
Opt. Commun. **199** (2001) 201
- [MiB95] S. B. MIROV AND T. T. BASIEV
IEEE Sel. Top. Quant. Electron. **1** (1995) 22
- [MMN01] M. MONTECCHI, R. M. MONTEREALI, E. NICHELATTI
Opt. Mater. **17** (2001) 347
- [Moe94] K. MÖLLMANN
*Piko- und Femtosekunden-Farbzentrenlaser im nahen
Infrarot-Spektralbereich*
Dissertation, Fachbereich Physik der Universität Hannover, 1994
- [Mol87] L. F. MOLLENAUER
Color Center Lasers, 225–277
in L. F. MOLLENAUER AND J. C. WHITE (EDITORS): *Topics in Applied
Physics Volume 59, Tunable Lasers*
Springer, Berlin, 1987
- [Nah67] J. NAHUM
Phys. Rev. **158** (1967) 814

- [NaW67] F. NAHUM AND D. A. WIEGAND
Phys. Rev. **154** (1967) 817
- [PaH85] E. D. PALIK AND W. R. HUNTER
Lithium Fluoride (LiF), 675
in E. D. PALIK (EDITOR): *Handbook of Optical Constants of Solids*
Academic Press, Orlando, 1985
- [Pal85] E. D. PALIK (EDITOR)
Handbook of Optical Constants of Solids
Academic Press, Orlando, 1985
- [Pal91] E. D. PALIK (EDITOR)
Handbook of Optical Constants of Solids II
Academic Press, Orlando, 1991
- [PBD92] A. PENZKOFER, A. BEIDOUN, M. DAIBER
J. Luminesc. **51** (1992) 297
- [PBL93] A. PENZKOFER, A. BEIDOUN, H. J. LEHMEIER
Opt. Quantum Electron. **25** (1993) 317-349
- [PeL86] A. PENZKOFER AND Y. LU
Chem. Phys. **103** (1986) 399
- [PeL87] A. PENZKOFER AND W. LEUPACHER
J. Luminesc. **37** (1987) 61
- [Pen88] A. PENZKOFER
Solid State Lasers, 291–427
in T. S. MOSS ET AL (EDITORS): *Progress in Quantum Electronics*
Volume **12** Number 4 (1988) 291, Pergamon Press, Oxford, New York
- [PeS84] A. PENZKOFER AND P. SPERBER
Chem. Phys. **88** (1984) 309
- [PLK79] A. PENZKOFER, A. LAUBEREAU, W. KAISER
Prog. Quant. Electron. **6** (1979) 55
- [PLL72] A. PENZKOFER, D. VON DER LINDE, A. LAUBEREAU
Opt. Commun. **4** (1972) 377
- [PRN01] V. PETROV, F. ROTERMUND, F. NOACK
J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **3** (2001) R1-R19
- [PRW96] A. PENZKOFER, M. RAMELSPERGER, M. WITTMANN
Chem. Phys. **208** (1996) 137-147
- [PWM71] O. G. PETERSON, J. P. WEBB, W. C. MCCOLGIN, J. H. EBERLY
J. Appl. Phys. **42** (1971) 1917
- [ScP90] W. SCHEIDLER AND A. PENZKOFER
Opt. Commun. **80** (1990) 127
- [Sei83] A. SEILMEIER ET AL
Optics Letters **8(4)** (1983) 205
- [Sha77] S. L. SHAPIRO (EDITOR)
Ultrashort light pulses, Picosecond techniques and applications
Topics in Applied Physics Volume 18, Springer, Berlin, 1977
- [She84] Y. R. SHEN
The principles of Nonlinear Optics
Wiley, New York, 1984
- [Sil96] W. T. SILFAST
Laser Fundamentals
Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1996, Seiten 192ff

- [Sma27] A. SMAKULA
Z. Physik **45** (1927) 1
- [Sma30] A. SMAKULA
Z. Physik **59** (1930) 603
- [SmD72] D. Y. SMITH AND D. L. DEXTER
in E. WOLF (EDITOR): *Progress in Optics, Volume 10*
North-Holland, Amsterdam, 1972, Seiten 165ff
- [StB62] S. J. STRICKLER AND R. A. BERG
J. Chem. Phys. **37** (1962) 814
- [STK70] S. SUGANO, Y. TANABE, H. KAMIMURA
Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals
Academic Press, New York, 1970, Chapter 5.2
- [Sto75] A. M. STONEHAM (EDITOR)
Theory of defects in solids.
Electronic structure of defects in insulators and semiconductors
Clarendon Press, Oxford, 1975
- [Sut96] R. L. SUTHERLAND
Handbook of Nonlinear Optics
Marcel Dekker, New York, 1996, Chapter 3
- [SYT94] N. SEIFERT, H. YE, N. TOLK, W. HUSINSKY, G. BETZ
Nucl. Instr. Meth. B **84** (1994) 77
- [Tam99] M. TAMATANI
in S. SHIONOYA AND W. M. YEN (EDITORS): *Phosphor Handbook*
CRC Press, Boca Raton, 1999, Chapter 3.2
- [TeT96] V. V. TER-MIKIRTYCHEV AND T. TSUBOI
Progr. Quant. Electr. **20** (1996) 219
- [TeT97] V. V. TER-MIKIRTYCHEV AND T. TSUBOI
Canadian J. Phys. **75** (1997) 813
- [TPD72] P. THEVENARD, A. PERER, Y. DAVENAS, C. H. DUPUY
Phys. Stat. Sol. (a) **9** (1972) 517
- [Tsu99] T. TSUBOI
Appl. Phys. B Lasers and Optics **69** (1999) 81
- [Tsu00] T. TSUBOI
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **166–167** (2000) 804
- [Val02] B. VALEUR
Molecular Fluorescence. Principles and Applications
Wiley-VCH, Weinheim, 2002, Seite 24
- [WeP93] P. WEIDNER AND A. PENZKOFER
Opt. Quantum Electron. **25** (1993) 1
- [WeP95] P. WEIDNER AND A. PENZKOFER
Chem. Phys. **191** (1995) 303
- [WiP96] M. WITTMANN AND A. PENZKOFER
Opt. Commun. **126** (1996) 308
- [ZiK88] W. ZINTH AND W. KAISER
in W. KAISER (EDITOR): *Ultrashort Laser Pulses and Applications*
Top. Appl. Phys. Vol. 60, Springer-Verlag, Berlin, 1988, Seiten 235ff

Index

A

Absorption, 23
 Diskussion, 71
 lineare Messung, 36, 90
 nichtausbleichbar, 60, 73
 Spektren, 41
Absorptionsband
 Überlappung, 22
Absorptionserholzeit, 30
Absorptionskoeffizient, 21, 23, 101
 Spektrum, 42
Absorptionswirkungsquerschnitt, 22–24, 46,
 53, 67, 71, 85
 Einsteinkoeffizient, 23
 Spektrum, 64, 71
Anionenfehlstelle, 3
Anregungs-Abtast-Methode, 39
Anwendungen
 von LiF-Farbzentren, 19
 von LiF:F₂⁻-Farbzentren, 76
Ausbleichen, 24, 37
Avogadro-Konstante, 101

B

Bindungsenthalpie, 13
Boltzmann-Konstante, 101
Boltzmann-Verteilung, 24
Brechungsindex, 6, 13
 Intensitätsabhängigkeit, 14, 101

C

Charakterisierungsmethoden, 21
Cr:Forsterit-Laser, 77

D

Debye-Waller-Faktor, 102
Detektoren, 88
Dichte, 6, 13
Dielektrizitätskonstante, 13

Differentialgleichungssystem
 sättigbare Absorption, 55
 Weißlichtverstärkung, 68
Diodenarray, 89
Diskussion, 71
Dublettsystem, 53, 67

E

Einsteinkoeffizient, 23, 65
 Äquivalenzprinzip, 23, 31
 strahlende Lebensdauer, 30
elektrische Feldkonstante, 101
elektrische Feldstärke
 extern, lokal, 26
Elektron-Phonon-Kopplung, 9
Elementarladung, 101
Emission
 spontan, 23
 stimuliert, 23, 65
Energiedichte
 Intensität, 56
 Messung, 37, 40, 81, 83, 91, 96
 Spitzenenergiedichte, 56
Energietransmission
 durch Kristall, 56
Excited-State-Absorption, 31, 39, 46, 53, 57,
 67, 73, 76, 84, 85
 Termschema, 31
Excited-State-Relaxationszeit, 53, 67
Excited-State-Zweiphotonenabsorption, 53,
 58, 74
experimentelle Details, 87

F

Farbzentrum, 3
 F-Zentrum, 3, 9, 15
 F₂-Zentrum, 4, 10, 15, 17, 43
 F₂⁻-Zentrum, 4, 15, 16, 44, 53, 67, 73, 74
 F₂⁺-Zentrum, 4, 10, 11, 16, 74
 (F₂⁺)_A-Zentrum, 4
 (F₂⁺)^{**}-Zentrum, 5

F_3 -Zentrum, 15, 18, 43
 F_3^- -Zentrum, 15, 18, 44
 F_3^+ -Zentrum, 15, 18, 43
 F_4 -Zentrum, 15, 18, 43, 53, 67
 F_A -Zentrum, 4, 9
 F_B -Zentrum, 4, 9
 F_n -Zentrum, 4
 Fremdatome, 4
 geladenes, 4
 Herstellung, 6
 additive Kolorierung, 7
 Aggregation, 7
 Bestrahlung, 6
 Klassifizierung, 3
 Kristallkonfiguration, 3
 M-Band, 17, 43
 N-Band, 15
 N_1 -Band, 18, 43, 53, 67
 N_2 -Band, 18, 43, 53, 67
 R_1 -Band, 15
 R_2 -Band, 15, 43
 spektroskopische Charakteristika, 8
 $Tl^0(1)$ -Zentrum, 5
 Wirtsmaterialien, 5
 X_1 -Zentrum, 45, 67, 73, 76
 Femtosekundenlasersystem, 88, 94
 Fluoreszenz
 Diskussion, 76
 Fluoreszenzlebensdauer, 30, 49, 53, 64, 67, 76, 85
 Messung, 39, 94
 Fluoreszenzpolarisation, 29
 Fluoreszenzpolarisationsgrad, 29, 37, 48
 Fluoreszenzquantenausbeute, 28, 30, 37, 48, 76, 85
 Fluoreszenzquantenverteilung, 28, 37, 48
 Fluoreszenzspektroskopie, 28
 Fluoreszenzspektrum
 Messung, 37, 93
 Fluorimeter, 38, 93

G

Germanium-Photodiode, 89
 Gitterkonstante, 6, 8, 13
 Gitterspektrograph, 91, 94, 99

H

Huang-Rhys-Faktor, 9, 102

I

Ionenradius, 13
 IR26, 81

K

Kleinsignaltransmission, 21, 22, 24
 Knuppsche Härte, 6, 13
 Kodak A9860, 83
 Kristalle, untersuchte, 35, 41

L

Lambert-Beer-Gesetz, 21, 22
 Laserpuls
 Gauss-Form, 56
 Intensität, 56
 Pulsdauer, 56
 Lasersysteme, 87
 Lichtgeschwindigkeit, 102
 Linienformfunktion, 23
 Lithium-Cluster, 43, 73
 Lithiumfluorid, 13, 48
 Brechungsindexspektrum, 13
 Eigenschaften, 13
 vorkommende Farbzentren, 42
 vorkommenden Farbzentren, 15
 Löslichkeit in Wasser, 13
 Lorentz-Lokalfeldkorrektur, 26, 75

M

magischer Winkel, 30
 Meßaufbauten, 35
 Modul, mechanisches, 13
 Mollwo-Ivey-Beziehung, 8
 Molmasse, 13

N

nichtlineare Transmission
 sättigbare Absorption, 24
 Zweiphotonenabsorption, 27
 NIR-Seltene-Erd-Laser, 76
 NIR-Übergangsmetallaser, 76

O

OPA, 88, 96
 optisch parametrischer Verstärker, 88, 96

optische Dichte, 41
Oszillatorstärke, 26
 Diskussion, 74
 Summenregel, 27

P

Photodioden, 88
Pikosekunden-Neodymglasslaser, 87, 91, 96
Planck-Konstante, 102
Poisson-Koeffizient, 13
Pulsdauer, 56
Pump-Probe-Methode, 39
Punktdefekt, 3

R

Referenzfarbstoff
 zur Quantenausbeutebestimmung, 82
Reorientierungszeit, 29, 48, 64, 85
Reststrahlenwellenlänge, 13, 103
Resultate, 41
Rhodamin 6G, 76

S

sättigbare Absorption, 24, 72
 Differentialgleichungssystem, 55
 Dreinevensystem, 25
 Energiedichtemessung, 83
 Excited-State-Absorption, 32
 Messung, 37, 91
 numerische Simulation, 53
 Resultate, 46
 Termschema, 25, 53
 Zweinevensystem, 25
sättigbarer Absorber
 invers, 32
 langsamer, 25
 schneller, 73
Sättigungsenergiedichte, 25
 Dreinevensystem, 25
 Zweinevensystem, 25
Sättigungsintensität, 25
Schmelzpunkt, 6, 13
Selbstfokussierung, 14, 47
Siedepunkt, 13
Smakula-Gleichung, 26, 72, 74
spektrale Halbwertsbreite, 8
Spektralphotometer, 36, 90
spezifische Wärmekapazität, 13

spontane Emission, 23
stimulierte Emission, 23, 31
 -wirkungsquerschnitt, 31, 76
 Spektrum, 65
 effektive, 33, 76
strahlende Lebensdauer, 30, 64, 85
 Einstein-Koeffizient, 23
 stimulierte Emission, 31
Strickler-Berg-Formel, 30, 65

T

Teilchendichte, 22–24, 46
 aktinometrische Bestimmung, 22, 72
thermische Besetzung, 24
Titan-Saphir-Laser, 77
Transmission, 21, 22, 24, 90
Transparenzgebiet, 6, 13

U

Übergangsdipolmoment, 29

V

Vakuumphotodiode, 89

W

Wärmeausdehnung, 13
Wärmeleitfähigkeit, 13
Wärmeleitkoeffizient, 6, 13
Weißlichterzeugung, 99
Weißlichtverstärkung, 31, 32, 50
 Differentialgleichungssystem, 68
 Messung, 39, 96
 Simulation, 67
 Termschema, 67
Wellenzahl, 103
 Wellenlänge, 26
Wirtsmaterialien, 5
 Eigenschaften, 6

Z

Zeitsynchronisation, 89
Zweiphotonenabsorption, 27, 46, 53, 60, 67,
 73, 74
 -koeffizient, 27
 -wirkungsquerschnitt, 28
 Termschema, 27

Danke!

Herrn Prof. Alfons Penzkofer, für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe mitzuarbeiten und bei ihm zu promovieren, für seinen wertvollen Rat, seine Anleitung und unermüdliche Betreuung, und seine tatkräftige Hilfe,

den „Mechanikern“ unserer Arbeitsgruppe, Herrn Thomas Ascherl, Herrn Walter Wendt und Frau Anja Merkel, für die kompetente und schnelle Beseitigung von vielen kleineren und größeren mechanischen Problemen,

den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt, Herrn Dieter Riedl, Herrn Josef Haberkorn, Herrn Hans Peter, Herrn Gerhard Peter, Herrn Max Simmel, Herrn Charly Dorsch und Herrn Herbert Bürger, die beim 17. Reparaturauftrag nicht ganz neuer Geräte in einem Monat immer noch die Ruhe bewahrten,

den Chefs der mechanischen Werkstatt, Herrn Norbert Sommer und Herrn Johann Deinhart, die versuchten, das Wort „Eilauftrag“ auf den Auftragszetteln beim Auf- und Umbau der dritten Lasieranlage immer noch ernstzunehmen,

den EDV-Betreuern, Herrn Dr. Fritz Wünsch, für die hervorragenden Arbeitsbedingungen in der EDV-Ergänzungsausbildung, und Herrn Rudi Holzer, für die Lösungsversuche noch kleinster Unix/Linux-Probleme,

unseren ausländischen Gästen, Herrn Prof. Taiju Tsuboi, für die Zusammenarbeit, und Herrn Dr. Reji Philip, für die entgegengebrachte Freundschaft,

allen jetzigen und ehemaligen Mitglieder unserer Arbeitsgruppe und unseres Lehrstuhls für Hilfsbereitschaft, Zusammenarbeit, Kollegialität und ein gutes Arbeitsklima, insbesondere Herrn Dr. Wolfgang Holzer, Herrn Patrick Drössler, Herrn Anton Granzhan, Herrn Thomas Schödl, Herrn Markus Pindl, Herrn Dr. Herbert Balzer, Herrn Dr. Hubert Gratz, Herrn Oliver Steinkellner, Herrn Sung-Huan Gong und Herrn Martin Riediger,

meinen engen Freunden Andrea und Martin, Manuela und Michael, Monika und Martin, Stefanie und Holger, für ihre Unterstützung, Aufmunterung, Anteilnahme und Ablenkung,

meinen Eltern, für ihre Liebe und Aufopferung, Unterstützung und Hilfe bis heute, meiner Partnerin Martina, für ihre Liebe und Geduld. Sie ist immer für mich da!

Technische Anmerkungen

Satz	\LaTeX 2 ϵ [2001/06/01], \TeX Version 3.14159 (Web2C 7.3.7), te \TeX Version 1.0 (SuSE Linux 8)
Layout	eigenes Klassenfile <code>olidiss.cls</code> , 2-seitiges Buch, 12pt Schrift <code>olidi12.clo</code>
Formeln	<code>amsmath</code> -Paket
Bilder	<code>epsfig</code> -Paket, Bilder EPS oder EPS/ \LaTeX -Picture-Mischung (für Formeln), erstellt mit <code>Xfig</code> Version 3.2d (SuSE Linux 8)
Umschlag	Render mit AutoCAD Version 2000i
Kurven	Origin Version 7 (Windows 98 SE), eingebunden als EPS
Index	automatisch mit <code>makeidx</code> -Paket, Aufruf <code>makeindex -g -s</code> mit Formatfile
Druck	Postscriptfile A4 mit <code>dvips</code> , A5 mit <code>psbook</code> und <code>psnup -2</code> , Der Kopierer, Unterislinger Weg, Regensburg
Publikation	pdf-File mit <code>dvips -Ppdf</code> und <code>ps2pdf</code> , Universitätsbibliothek Regensburg, OPUS